Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS • E. BEDERKE • H. BROCKMANN • P. TEN BRUGGENCATE • C. W. CORRENS • H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER • R. GRAMMEL • O. HAHN • R. HARDER • M. HARTMANN • W. HEISENBERG • K. HENKE
A. KUHN • M. v. LAUE • H. MARTIUS • R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

41. JAHRGANG **HEFT 14** (ZWEITES JULIHEFT) **1954**

INHALT:

AUFSÄTZE. Seite

Zum Verhalten der kosmischen Ultrastrahlung bei magnetischen Stürmen. Von A. Ehmert 317
Ozonschicht und Luftbewegungen in der Stratosphäre. Von H. K. Paetzold 318

BERICHTE.

Neuere Untersuchungen über die Giftstoffe von Bienen und Schlangen. Von W. Neumann 322

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Dichte flüssiger Metalle und Legierungen. Von A. Schneider, A. Stauffer und G. Heymer 326
Über ein ventilloses Pumpprinzip. Von G. Liebau 327
Elektrodenlose Leitfähigkeitsmessungen in Ampullen und Reagenzgläsern. Von F. Oehme 327
Zur Frage der partiellen Diffusionskoeffizienten in metallischen Mischkristallen. Von Th. Heumann 328
Der Photoeffekt an dünnen Metallschichten. Von D. J. Fourie 328
Zur Deutung der Elektronenemission von Metallen und Nichtmetallen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung. Von H. Nassenstein 329
Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung der Verteilungskurve der Gitterkonstanten und der Verteilungskurve der Gitterorientierungen an derselben Stelle einer Einkristallprobe. Von E. Kappler und R. Mock 330
Röntgenographische Studie zur Erholung von plastisch verformten Aluminium-Einkristallen. Von E. Kappler und R. Mock 330
Zur Röntgenverfärbung sensibilisierter Alkalihalogenidkristalle. Von W. Martienssen und H. Mette 331
Über die Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum. Von G. Nöldeke und A. Steudel 332
Über einen hochaktiven Nickel-Hydrierkontakt. Von W. Langenbeck, H. Dreyer und D. Nehring 332
Die mikromaßanalytische Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen. Von K. Tettweiler und W. Pilz . . 332
Über DL-α.β-Polyasparaginsäure. Von J. Kovács und I. Könyves 333
Liaisons hydrogène des nitrophénols para et méta. Von Y. Ginetti 333
Über Huminsäuren II. (Molekular- und Äquivalentgewicht). Von E. Welte, A. Niemann und W. Ziechmann 334
Papierchromatographische Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung des „Säurefesten Wuchsstoffes". Von H. v. Guttenberg, G. Nehring und I. Blanke 334
Eine Synthese des Orensins (= d.l-Adenocarpins). Von C. Schöpf und K. Kreibich 335
Isocinchomeronsäure keine biologische Vorstufe der Nicotinsäure bei Neurospora crassa. Von H. Hellmann und M. Eggstein 335
Glukagon und Inselapparat (Histometrische Ergebnisse). Von J. Kracht 336
Einwirkung von kanzerogenen Kohlenwasserstoffen auf die Haut von Regenwürmern. Von M. Gersch 337
Untersuchungen über die Natur der flüchtigen antibiotischen Wirkstoffe aus Tropaeolum maius. (Untersuchungen über die Antibiotika aus höheren Pflanzen. X. Mitteilung.) Von A. G. Winter 337
On the effects of dihydrostreptomycin against Bacterium tularense. Von N. Sakurai, Y. Tanami and M. Oikawa 338
Elektronenoptische Untersuchungen zur Tuberkulin-Leukolyse. Von F. J. Bassermann 339
Zur Pathogenetik der interstitiellen Lungenentzündung bei Säuglingen. Von A. Csillag und L. Brandstein 339
Schichtenbildung im Stärkekorn bei konstanten Außenbedingungen. Von E. Bünning und C. Hess 339
Blütenbildung einer Kurztagpflanze im Dauerlicht. Von W. Haupt 340
Blütenbildende Stoffe beim Kakao. Von G. Naundorf . . . 340

Die Biochemie der Viren

Von Professor Dr. phil. **Gerhard Schramm**, Max-Planck-Institut für Virusforschung Tübingen. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 5.) Mit 67 Abbildungen. VIII, 276 Seiten Gr.-8°. 1954. Ganzleinen DM 36,—

Inhaltsübersicht: **A. Allgemeiner Teil:** Einleitung. Einteilung und Benennung der Virusarten. Nachweis und quantitative Bestimmung der Viren. Reindarstellung der Virusarten. Größe und Gestalt. Elektrochemische Eigenschaften der Viren. Chemische Eigenschaften der Viren. Immunologische Eigenschaften der Viren. Virus und Wirt. Mutation der Viren. Bekämpfung der Viruskrankheiten. — **B. Spezieller Teil:** Beschreibung der einzelnen Virusarten: Kristallisierte Pflanzenviren mit annähernd isodiametrischer Form. Stäbchenförmige Pflanzenviren. Große, sich in Insekten vermehrende Pflanzenviren. Bakteriophagen. Insektenviren. Annähernd kugelförmige Viren der Warmblüter mit einem Durchmesser unter 50 mμ. Kugelförmige Viren der Warmblüter mit einem Durchmesser über 50 mμ. Viren der Warmblüter mit unregelmäßiger Gestalt. Quaderförmige Viren der Warmblüter. Viren der Psittakose-Lymphogranuloma-Gruppe. Pleuropneumonieähnliche Organismen. Morphologisch weniger gut untersuchte Viren. — Verzeichnis größerer Sammelwerke. — **Namen- und Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau". Begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein*, *V. Meyer*, *B. Schwalbe*, *W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, (seit 1948) Organ der Max-Planck-Gesellschaft.

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nimmt jede Buchhandlung, in den Westzonen auch jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20 %. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalsschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 249251) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Vertriebs-Vertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N.W. 1

Springer-Verlag
Berlin . Göttingen . Heidelberg

Redaktionelle Hinweise.

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen eng begrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zeitschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21; Fernsprecher 4717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Aufnahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebenso gut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare.

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die dann von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage

Von Dr. **Hermann Hartmann**, o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Frankfurt a. M. (Struktur und Eigenschaften der Materie in Einzeldarstellungen, Band XXI.) Mit 53 Abbildungen. VII, 357 Seiten Gr.-8°. 1954. DM 46,80; Ganzleinen DM 49,80

Inhaltsübersicht: Überblick über die Entwicklung der Theorie der chemischen Bindung bis zur Anwendung der Quantenmechanik. — **Die quantenmechanischen Grundlagen der Theorie der chemischen Bindung:** Der allgemeine Charakter und die Grundsätze der Quantenmechanik. Eigenzustände mechanischer Größen. Näherungsmethoden. Gruppentheoretische Hilfsmittel. Wichtige Einkörperprobleme. Das Mehrkörperproblem. Elektronensysteme. — **Allgemeiner Teil:** Atome. Grundprobleme der chemischen Bindung. Die Methode der Valenzstrukturen. Die Methode der Molekülzustände. Feldtheorie der chemischen Bindung. — **Spezieller Teil:** Einfache Moleküle. Komplexverbindungen. Ungesättigte und aromatische Verbindungen. Ionengitter und Ionenmoleküle. Metallgitter und Atomgitter. Aktivierungsenergie und Reaktivität. — **Anhang:** Definition und Hilfssätze über Matrizen. Charaktere der irreduziblen Darstellung wichtiger Symmetriegruppen. Eigenwerte von Drehimpulsoperatoren. Auswertung von Zweizentrenintegralen. Zwischenmolekulare Kräfte. Zusammenfassende Darstellungen. Sachverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Jahrgang 41 Heft 14 (Zweites Juliheft) 1954

Zum Verhalten der kosmischen Ultrastrahlung bei magnetischen Stürmen*).

Von ALFRED EHMERT, Weissenau.

Eine Abnahme der Intensität der kosmischen Strahlung bei großen magnetischen Stürmen wurde schon früh beobachtet [1], [2], [3]. Sie wurde von CHAPMAN [4] der abschirmenden Wirkung des magnetischen Ringstromfeldes zugeschrieben. Dieses Ringstromfeld tritt am Erdboden nur bei größeren magnetischen Stürmen meßbar in Erscheinung. In unseren Breiten werden weit auffallendere und vielfach größere Variationen des erdmagnetischen Feldes durch das Eindringen solarer Korpuskeln in die Erdatmosphäre verursacht [5]. Es entstehen in der Nordlichtzone starke horizontale Ströme mit kräftigen magnetischen Feldern am Erdboden. Diese Variationen werden nun häufig mit der kosmischen Ultrastrahlung verglichen. Dabei kam es zu Widersprüchen, da das magnetische Störfeld südlich der Störzone, d.h. der Polarlichtzone, eine andere Richtung hat als nördlich von derselben und die Lage der Hauptzone von Sturm zu Sturm verschieden sein kann.

Diese Feldstörungen durch Korpuskeleinfall fehlen am Äquator, weil dort die Korpuskeln die Erdatmosphäre nicht erreichen können. Aber auch dort tritt bei Tag eine stärkere Ionisierung hoher Schichten durch solare Wellenstrahlung auf. Sie erzeugt durch Bewegungen ebenfalls am Erdboden zusätzliche magnetische Variationen, welche jedoch tageszeitlich gebunden sind und bei Nacht verschwinden. Vergleicht man mit BARTELS [5] die Registrierungen der erdmagnetischen Horizontalintensität von Huancayo in Peru (75, 3° W, geomagnetische Breite: 0,6° S) und von Batavia, so bewirkt der Längenunterschied der beiden Stationen von 180°, daß immer nur eine der beiden Stationen durch Wellenstrahlung erdmagnetisch gestört ist. Tatsächlich schließen sich die Nachtwerte der Horizontalintensität beider Stationen laufend gut aneinander an und ergeben so eine gute Darstellung der weltweiten Änderungen des Ringstromfeldes.

In Fig. 1 ist für den großen magnetischen Sturm im Juli 1946 und die folgenden Tage die Horizontalintensität in Huancayo aufgezeichnet. Die Nachtwerte — nur diese interessieren hier — zeigen das exponentielle Abklingen des Ringstromfeldes, das bei dem Korpuskeleinfall auf die Umgebung der Erde in der Nacht vom 26. zum 27. 7. 46 aufgebaut worden war. Die Zeitkonstante für das Abklingen des Feldes beträgt 78 Std. Für den Sturm am 12. 10. 27 betrug sie 37 Std.

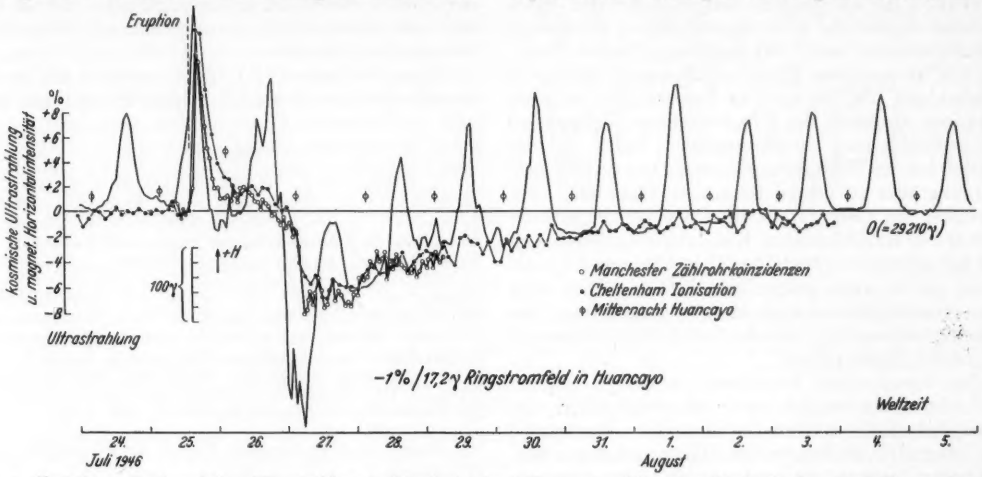


Fig. 1. Variationen der kosmischen Ultrastrahlung in Manchester (nach DOLBEAR und ELIOT) und in Cheltenham (nach FORBUSH) und der erdmagnetischen Horizontalintensität in Huancayo bei einer einzelnen Großstörung.

Weiter ist in Fig. 1 der Verlauf der kosmischen Ultrastrahlung aufgetragen nach Registrierungen von DOLBEAR und ELIOT [6] mit Zählrohrkoinzidenzen in Manchester und nach Ionisationsregistrierungen von FORBUSH [7] in Cheltenham in 3350 m Höhe. Man erkennt sofort, daß vom 27. 7. ab die Erholung der Ultrastrahlungsstörung an beiden Stationen innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Erholung des Ringstromfeldes weitgehend konform geht[1]). Deshalb ist es sinnvoll, den in Fig. 1 eingetragenen Einflußkoeffizienten anzugeben. Bei diesem Sturm rief ein Ringstromfeld von 18,2 Gamma in Huancayo an allen Registrierstationen der Erde eine Abnahme der Ultrastrahlung um 1% hervor (1 Gamma = 10^{-5} Gauß). Weitere, hier nicht eingezeichnete Registrierungen mit Ionisationskammern in Godhavn auf Grönland (53,5° W, geomagnetische Breite: 79,9° N) und in Huancayo selbst, die FORBUSH, STINCHCOMB und

*) Dem Präsidenten der Max-Planck-Gesellschaft, Herrn Professor Dr. OTTO HAHN, zum 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

[1]) Die Nacht vom 28. zum 29. 7. 46 war weltweit durch einen Korpuskeleinfall gestört. Es ist möglich, daß der Nachtwert der Horizontalintensität von Huancayo dadurch etwas angehoben ist.

SCHEIN [8] veröffentlichten, zeigen für alle diese Stationen nicht nur einen praktisch gleichen Verlauf der Ultrastrahlungserholung, sondern auch denselben prozentualen Effekt.

Der besonders tiefe Nachtwert des Feldes in Huancayo vom 26. zum 27. 7. 46 hat im Verlauf der Ultrastrahlungsintensität kein Gegenstück. (Nur in Huancayo ist während des 27. 7. die Ultrastrahlung noch um ein weiteres halbes Prozent stärker abgesunken als an den anderen Stationen.) Dies zeigt, daß in dieser ersten Hauptphase des Sturmes am Äquator ein Störungsfeld vorliegt, welches eine ganz andere Konfiguration haben muß als das diese Phase ablösende Ringstromfeld. Es hatte in diesem Fall keinen Einfluß auf die Ultrastrahlung. Wir haben früher [9] darauf hingewiesen, daß diese Phase des magnetischen Sturmes im Sinne der Theorie von CHAPMAN und FERRARO [10] als die Zeit aufgefaßt werden kann, während welcher die Erde von der solaren Korpuskelwolke umströmt wird. Bei dem magnetischen Sturm am 1. 3. 42 war diese Phase jedoch sowohl bei uns in Deutschland [11] als auch in Amerika [7] von einer stärkeren Abnahme der Ultrastrahlung begleitet als die anschließenden Ringstromphase. Dabei war der Einfluß bei den Zählrohrkoinzidenzen mit — 12% prozentual größer als bei der Ionisation, wo er nur — 7% erreichte. Im Gegensatz dazu ergibt der Ringstromeinfluß bei ausgeblendeten Koinzidenzregistrierungen und bei allseitig empfindlicher Registrierung der Ionisation gleich große prozentuale Effekte. Dies zeigt eine grundsätzlich verschiedene Beeinflussung des Primärspektrums der kosmischen Ultrastrahlung in den beiden Sturmphasen.

Das verschiedene Verhalten der beiden Stürme wird sehr wahrscheinlich durch die verschiedene Geschwindigkeit der solaren Partikelwolken verursacht sein. Am 25. 7. 46 begann der Haupteinfluß des magnetischen Sturmes auf die kosmische Ultrastrahlung 36 Std, am 1. 3. 42 jedoch schon 24 Std nach dem Aufflammen der auslösenden Eruption. Der steilste Abfall der Ultrastrahlungsintensität trat in beiden Fällen in Europa und in Amerika gleichzeitig ein.

FORBUSH [12] teilte für die große magnetische Störung vom 25. bis 30. 4. 37 ebenfalls den Zusammenhang zwischen der Abnahme der kosmischen Ultrastrahlung und der Horizontalintensität in Huancayo nach Reduktion der mittleren täglichen Schwankung mit. Da in dem Zeitabschnitt mehrere Stürme aufeinanderfolgten, war durch das Zusammenwirken der Hauptphasen und Ringstromphasen der Zusammenhang stark aufgelockert. Aus den mittleren Kurven von FORBUSH ergibt sich ein Einflußkoeffizient auf die kosmische Strahlung von — 1% pro 29 Gamma.

Die höhere Spitze des Feldverlaufes am 25. 7. 46 in Fig. 1 ist auf die zusätzliche Ionisierung in der Ionosphäre durch elektromagnetische Strahlung von der großen chromosphärischen Eruption um 16 Uhr Weltzeit zurückzuführen, auf welche der Ultrastrahlungsausbruch folgte.

Herrn Professor Dr. J. BARTELS danke ich für die freundliche Vermittlung der Feldwerte von Huancayo.

Literatur.

[1] FORBUSH, S. E.: Physical Review **51**, 1108 (1937). — [2] HESS, V. F., E. STEINMAURER and A. DEMMELMAIR: Nature [London] **140**, 316 (1937); **141**, 686 (1938). — [3] STEINKE, E. G., u. A. SITTKUS: Naturwiss. **26**, 461 (1938). — [4] CHAPMAN, S.: Nature [London] **140**, 423 (1937). — [5] BARTELS, J.: Z. Geophysik **14**, 297 (1938). — [6] DOLBEAR, D. W., and H. ELIOT: Nature [London] **159**, 58 (1947). — [7] FORBUSH, S. E.: Physical Review **70**, 771 (1946). — [8] FORBUSH, S. E., TH. B. STINCHCOMB and B. SCHEIN: Physical Review **79**, 501 (1950). — [9] EHMERT, A.: Z. Naturforsch. **6a**, 622 (1951). — [10] CHAPMAN, S., and V. C. A. FERRARO: Terrestr. Magnetism a. Atmospheric Electricity **36**, 77 (1931). — [11] EHMERT, A.: Z. Naturforsch. **3a**, 264 (1948). — [12] FORBUSH, S. E.: Physical Review **51**, 1108 (1937).

Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre in Weissenau.

Eingegangen am 8. März 1954.

Ozonschicht und Luftbewegungen in der Stratosphäre*).

H. K. PAETZOLD, Weissenau.

Seit dem ersten Nachweis der atmosphärischen Ozonschicht durch FABRY und BUISSON im Jahre 1921 auf spektroskopischem Wege liegen eine große Anzahl von Untersuchungen über das Ozon vor, ohne daß es bislang gelungen ist, das Ozonproblem einer quantitativ befriedigenden Lösung zuzuführen. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß der totale, über einem Ort befindliche Ozonbetrag und die Höhenverteilung des Ozons von einer Reihe von Faktoren bestimmt werden, deren Erfassung und Trennung bislang an dem zu geringen Beobachtungsmaterial scheitern mußte. Denn einmal hängt die Ozonverteilung von den photochemisch ozonisierenden und desozonisierenden Vorgängen ab; zum andern aber erweisen sich horizontale und vertikale Transportvorgänge in der Atmosphäre als wesentlich mitbestimmend. Letzteres ist vor allem für Höhen unterhalb von 30 km der Fall. Denn in dieser Höhe beträgt die Einstellzeit des photochemischen Gleichgewichtes des Ozons etwa 20 Tage, um in 20 km Höhe schon auf 3 Jahre anzuwachsen. Der Ozongehalt ist damit eine konservative Eigenschaft eines Luftkörpers, worauf die Bedeutung des Ozonproblems für die Meteorologie und für allgemeine Zirkulationsvorgänge der Atmosphäre beruht.

Für die notwendige breitere Erfassung der vertikalen Ozonverteilung wurden in den letzten Jahren von uns zwei Methoden benutzt: Einmal wurden nach dem Vorgang von E. und V. H. REGENER [1] zu den verschiedenen Jahreszeiten eine Reihe von Ballonaufstiegen mit Quarzspektrographen durchgeführt und aus dem Intensitätsabfall am ultravioletten Ende des Sonnenspektrums die in verschiedenen Höhen über der Apparatur befindliche Ozonmenge bestimmt. Mit dem neuen amerikanischen Ballonmaterial konnten Höhen bis zu 38 km erreicht werden. Ferner wurde eine Methode der Mondfinsternisse entwickelt, bei der aus dem Schattenbild der Erdatmosphäre auf dem Mond im Spektralgebiet der Chappuis-Absorptions-

*) Dem verehrten Präsidenten der Max-Planck-Gesellschaft, Herrn Professor Dr. O. HAHN, zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

banden des Ozons (Maximum bei 6000 Å) die vertikale Ozonverteilung abgeleitet wird [2], [3], [4]. Diese Methode ist deshalb besonders von Wert, weil sie unabhängig vom Beobachtungsort die Ozonverteilung je nach der Bahn des Mondes durch den Erdschatten für verschiedene geographische Breiten zu erfassen gestattet. Im folgenden sei kurz über die Ergebnisse vor allem der neuen Ballonaufstiege berichtet, wobei Einzelheiten der Veröffentlichung an anderer Stelle vorbehalten seien.

Die Fig. 1 und 2 stellen eine Anzahl der neu gemessenen Ozonverteilungen dar. Man erkennt aus ihnen die sehr starken Schwankungen des Ozons bis zu Höhen von etwa 40 km. Daß sie sich noch weiter nach oben fortsetzen, zeigt der Vergleich der Verteilungen, die durch Raketenstarts gewonnen wurden [5]. Dasselbe Bild ergibt sich auch bei den Ergebnissen der Methode der Mondfinsternisse sowie bei neueren Ballonaufstiegen in Amerika [6]. Daraus folgt, daß Transport- und Mischungsvorgänge der Luft wesentlich höher reichen, als man früher angenommen hat, und daß das Bild einer vollkommen ruhenden Stratosphäre eine nicht gerechtfertigte Vereinfachung darstellt [7], [8]. Dies folgt ebenfalls aus neueren, höher reichenden Temperaturmessungen mittels Radiosonden, die regelrechte Warm- und Kaltfronten in diesen Höhen erkennen lassen [9].

Allgemein kann man verschiedene Haupttypen der Ozonverteilung unterscheiden, die durch die Anzahl der auftretenden Maxima sowie durch deren Steilheit (scharf, flach), vor allem bei dem primären Hauptmaximum in 23 km Höhe, gekennzeichnet werden. Das letztere ist immer vorhanden und wird photochemisch bedingt. So ergibt auch die theoretische Berechnung der Ozonverteilung nach dem photochemischen Gleichgewicht immer ein Maximum in dieser Höhe [10]. Dagegen tritt das sekundäre Maximum in 16 km Höhe nur zeitweilig auf und ist nicht photochemisch gebildet. Es wird vielmehr nur dann beobachtet, wenn nach der Analyse der Luftbahnen die Luft zwischen 11 und 16 km Höhe aus nördlichen Breiten stammt. Dabei ist dieses sekundäre Maximum im Frühjahr am stärksten, um im Laufe des Sommers sich abzuschwächen (Kurve 6 in Fig. 1) und im Herbst und Winter ganz zu verschwinden. So tritt bei den Verteilungen 1 und 4 in Fig. 2a, die bei Herbstaufstiegen gemessen wurden, das sekundäre Maximum praktisch nicht mehr auf, obwohl auch bei ihnen die Luft zwischen 11 und 16 km Höhe aus Breiten nördlich von 60° stammt.

Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man den jahreszeitlichen Gang der Ozonverteilung in polaren Breiten betrachtet [11]. Im Frühjahr wird hier eine hohe Ozonkonzentration von $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm O_3 bis herab zu 10 km Höhe gemessen, während im Herbst und Winter sich eine Ozonverteilung ausbildet, wie sie am Äquator und in mittleren Breiten die Regel ist, mit einem starken Abfall der Ozonkonzentration unterhalb von 20 km Höhe. Diese tiefe polare Ozonkonzentration wird sehr wahrscheinlich aus größeren Höhen, wo das Ozon photochemisch nachgebildet wird, in tiefere, photochemisch geschützte Luftschichten herabgeschafft. Dieser Ozontransport wird vermutlich verursacht durch die großen horizontalen Temperaturunterschiede an der Grenze der Polarnacht in der „warmen" Schicht in etwa 45 bis 50 km Höhe, die durch die ultraviolette Ozonabsorption aufgeheizt wird [12]. Dafür spricht auch die Tatsache, daß an Orten im Polargebiet der gesamte Ozonbetrag innerhalb weniger Tage von seinem niedrigen Winterwert auf das Doppelte bis Dreifache sprunghaft ansteigt, sobald die Polarnacht zu Ende geht.

Für die genauere Erklärung des tertiären troposphärischen Maximums in 6 km Höhe (Fig. 1) ist das Beobachtungsmaterial noch zu gering, doch scheinen auch hier advektive Vorgänge den Ausschlag zu geben.

Während das Auftreten mehrgipfliger Verteilungskurven durch das Zusammenspiel der in den einzelnen Höhenbereichen aus verschiedenen Gegenden horizontal herangeführter Luftkörper zu deuten ist, müssen für andere Erscheinungen vornehmlich vertikale Transportvorgänge in der Atmosphäre verantwortlich gemacht werden. Hier sind zu unterscheiden

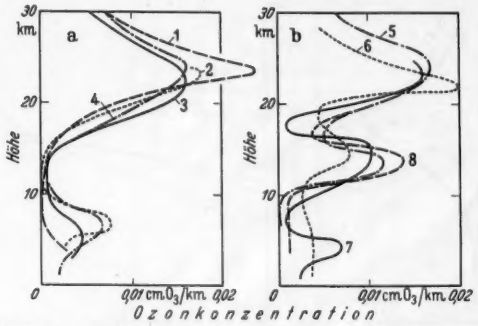


Fig. 1 a u. b. Vertikale Ozonverteilungen im Frühjahr und Sommer in Weissenau. 1: 18. 2. 50; 2: 2. 8. 51; 3: 18. 3. 53; 4: 10. 4. 52; 5: 20. 4. 53; 6: 11. 7. 51; 7: 18. 4. 52; 8: 26. 3. 53. Die Luft zwischen 11 und 15 km Höhe stammt aus Breiten a: südlich von 40° N; b: nördlich von 65° N.

einmal der vertikale turbulente Massenaustausch sowie auf- und absteigende Vertikalströmungen. Für den ersteren ist die Tatsache, daß in der Troposphäre und am Erdboden überhaupt Ozonkonzentrationen von etwa 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm O_3/km auftreten, ein deutlicher Hinweis [13]. Denn nach der Theorie kann in keinem Fall unterhalb von 10 bis 12 km Höhe Ozon in merklicher Stärke photochemisch gebildet werden, da dort die Intensität der ozonisierenden Sonnenstrahlung zu klein ist, so daß das troposphärische Ozon aus der photochemischen Mutterschicht stammen muß. Vergleicht man die theoretische Ozonverteilung mit der beobachteten, so ergibt sich oberhalb von etwa 25 km Höhe eine befriedigende Übereinstimmung in verschiedenen geographischen Breiten, wenn über die beobachteten Verteilungen gemittelt wird [14]. Dagegen werden in 10 und 22 km Höhe gegenüber der Theorie zu kleine Ozonkonzentrationen gemessen. Dieses Defizit ist am Äquator, wo im Mittel der kleinste totale Ozonbetrag von 0,17 cm gemessen wird, entgegen der photochemischen Theorie am größten infolge des dort viel höher reichenden intensiveren Massenaustausches (Tropopausenhöhe in 17 km Höhe gegenüber 11 km in mittleren Breiten). Die Wirkung dieses vertikalen Austausches wird anschaulich durch die Tatsache demonstriert, daß sich nach der photochemischen Theorie der totale Ozonbetrag, über die ganze Erde gemittelt, zu 0,3 cm O_3 über einem Quadratzentimeter bestimmt, während der entsprechende aus der Beobachtung folgende Wert nur 0,2 cm O_3 beträgt. Der Höhenbereich zwischen 10 und 22 km Höhe stellt

damit die Quelle für den dauerenden, nach unten gerichteten Ozonstrom dar. Da die hier beobachtete Ozonkonzentration kleiner ist als die aus dem photochemischen Gleichgewicht folgende, wird ständig Ozon nachgebildet. Seine Menge kann aus der Theorie für die ganze Erde zu 10^9 t O_3 pro Jahr abgeschätzt werden. Derselbe Wert ergibt sich auch nach dem vertikalen Massenaustausch mit dem in der Troposphäre für den Austauschkoeffizienten geltenden Wert von ≈ 50 g/cm/sec. Der Luftsauerstoff durchläuft demnach in 10^6 Jahren einmal das ozonisierte Stadium.

Für die nähere Untersuchung des Einflusses der vertikalen Transportvorgänge ist im Gegensatz zu dem bisher betrachteten absoluten Maß der Ozonkonzentration $\varepsilon(h)$ cm O_3/km des in einer bestimmten Höhe h befindlichen Ozons das Mengenverhältnis Ozon/Luft $\frac{[O_3]}{[L]}(h)$ maßgebend. Beide Größen sind durch die einfache Gleichung:

$$\frac{[O_3]}{[L]}(h) = \frac{\varepsilon(h)}{\varrho(h)} \cdot 10^{-5}$$

[$\varepsilon(h)$ in cm O_3/km; $\varrho(h)$ Luftdichte bezogen auf die Normaldichte bei 0° C, 760 mm Hg als Einheit] miteinander verknüpft.

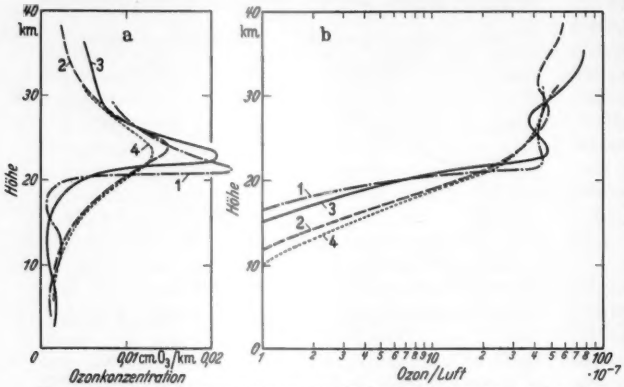


Fig. 2. Vertikale Ozonverteilungen im Herbst in Weissenau. 1: 8. 9. 53; 2: 28. 9. 53; 3: 23. 10. 53; 4: 28. 10. 53.

Der Massenaustausch versucht ein mit der Höhe konstantes Mengenverhältnis $[O_3]/[L]$ herzustellen, während vertikale Strömungen die Form der Kurven $[O_3]/[L]$ (h) nicht beeinflussen, bis auf Verzerrungen, die durch in der Höhe unterschiedliche Geschwindigkeiten verursacht werden. Aus den bei den Mondfinsternissen beobachteten Schwankungen der Ozonverteilung konnte abgeschätzt werden, daß selbst in Höhen bis 30 km und darüber zeitweilig Austauschkoeffizienten bis zu 1 g/cm sec auftreten können, ein Wert, der 100 bis 1000mal größer ist, als man früher annahm [*15*]. Daneben deuteten sich bei diesen Messungen auf- und absteigende Strömungen mit einer Mindeststärke von 0,1 cm/sec an.

Es wurde das Mengenverhältnis $\{[O_3]/[L]\}(h)$ vor allem bei den Herbstaufstiegen diskutiert. Denn im Herbst ist zu erwarten, daß die advektiven Einflüsse am wenigsten stören werden, da zu dieser Jahreszeit der Gang des totalen Ozonbetrages mit der geographischen Breite am geringsten ist. Die Fig. 2b gibt für einige Herbstaufstiege die Kurven $[O_3]/[L]$. Die Kurven 2 und 3, die bis 37 km Höhe reichen, zeigen im Mittel bei 25 km Höhe ein erstes flaches Maximum und bei 29 km ein Minimum. Weiter oben schließt sich dann, wie den Verteilungen nach den amerikanischen Raketenaufstiegen zu entnehmen ist, ein zweites Maximum bei etwa 40 km Höhe an. Auffallend ist aber, daß bei beiden Kurven das erste Maximum und das Minimum in recht unterschiedlichen Höhen liegen. Dasselbe Verhalten ist bei den Kurven 1 und 4 zu erkennen, die allerdings nur bis etwa 30 km Höhe reichen. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei den vorliegenden Sommeraufstiegen (Weissenau und Amerika), bei den Frühjahrsaufstiegen (Weissenau), bei den Ergebnissen der Mondfinsternisse sowie bei den Messungen durch Raketenaufstiege. Hier zeigt die Diskussion, daß eine Verlagerung der Kurven $[O_3]/[L]$ (h) bis hinauf zu 50 km Höhe festgestellt werden kann, wobei wiederum die Kurvenform weitgehend erhalten bleibt. Dies alles spricht für einen primären Einfluß von Vertikalströmungen. Ihre Mindeststärke ergibt sich nach den Daten in Fig. 2 und der Einstellzeit des photochemischen Gleichgewichts unterhalb von etwa 35 km in der Größenordnung von etwa 1 cm/sec, während in 50 km Höhe mit einem etwa 10mal größeren Wert zu rechnen ist.

Auffällig ist nun, daß sich bei dem gesamten vorliegenden Beobachtungsmaterial die Kurven des Mengenverhältnisses $[O_3]/[L]$ (h) in etwa 20 km Höhe kreuzen, wie es auch Fig. 2b zeigt. Das bedeutet, daß in dieser Höhe die betreffenden Auf- und Abwärtsbewegungen der Luft verschwinden und daß diese unter- und oberhalb dieser Höhe entgegengesetztes Vorzeichen haben. Die ganze Erscheinung würde sich demnach am einfachsten als eine Art Schwingung deuten lassen, deren Amplitude oberhalb von 20 km Höhe mindestens 10 km beträgt. Auf diese Weise würde sich der auffällige Wechsel der flachen und spitzen Ozonmaxima, wie er in Fig. 2a an einigen Beispielen demonstriert wird, sehr einfach erklären, während die Deutung durch einen vorwiegenden vertikalen turbulenten Massenaustausch wechselnder Stärke kaum möglich erscheint. Gleichgültig aber, welche näheren Einzelheiten ein breiteres Beobachtungsmaterial in Zukunft noch ergeben wird, so zeigen die bisherigen Beobachtungen zum erstenmal direkt, daß in der Stratosphäre zeitweise ein erheblicher Herabtransport der Luft bis aus 50 km Höhe und mehr in verhältnismäßig kurzer Zeit vor sich gehen kann. Dies erscheint als eine starke Stütze für die Vermutung, daß die in neuerer Zeit manchmal beobachteten, sehr rasch eintretenden abnormalen Erwärmungen in 30 km Höhe und darunter durch eine Luftzufuhr aus der warmen Schicht in 45 bis 50 km Höhe verursacht werden [*16*]. Ob diese Schwingungen, falls sie durch weitere Beobachtungen erhärtet werden, eventuell das langgesuchte Bindeglied darstellen für den Einfluß der Sonnentätigkeit auf das Wetter, wie er von verschiedenen Seiten schon als statistisch gesichert angesehen wird [*17*], darüber lassen sich heute noch keine Aussagen machen, wenn auch schon früher nach dem statistischen Zusammenhang zwischen Luftdruckänderung und Sonnentätigkeit die Existenz von gedämpften hochatmosphärischen Schwingungsvorgängen vermutet wurde [*18*].

Zum Schluß sei noch kurz auf den Jahresgang des totalen Ozonbetrages eingegangen. Dieser weist be-

kanntlich im Frühjahr ein Maximum und im Herbst ein Minimum auf, wobei die Amplitude polwärts ansteigt und am Äquator gleich Null ist. Photochemisch ist dieser Gang allein nicht zu deuten, da unterhalb von 28 km Höhe die photochemische Einstellzeit zu groß ist (größer als 200 Tage), als daß das Ozon dem jahreszeitlichen Sonnengang folgen könnte. Aus den langjährigen Messungen des totalen Ozonbetrages konnte bislang noch keine befriedigende Deutung des Ozonjahresganges gewonnen werden, was in Anbetracht der oben dargestellten reichen Variationsmöglichkeiten der vertikalen Ozonverteilung auch nicht überrascht.

Es wurde daher mit den bisher insgesamt vorliegenden direkten Messungen der Ozonverteilung in mittleren Breiten (etwa 35) versucht, den Jahresgang der in den verschiedenen Höhenintervallen befindlichen Ozonteilbeträge abzuleiten [*19*]. Das Ergebnis zeigt Fig. 3. Trotz der starken Streuung der Einzelwerte lassen sich doch in den einzelnen Höhen unterschiedliche jahreszeitliche Schwankungen erkennen, deren Summe in Amplitude und Phase befriedigend mit dem langjährig gemessenen Ozongang übereinstimmt. Unterhalb von 20 km ergibt sich ein Frühjahrsmaximum, während zwischen 20 und 25 km ein Minimum im Sommer besteht. Oberhalb von 30 km Höhe zeigt sich dagegen im Sommer ein Maximum. Zur Deutung der einzelnen Schwankungen wird man verschiedene maßgebliche Ursachen annehmen müssen.

1. Für das Maximum zwischen 10 und 20 km Höhe im Frühjahr ist wesentlich das obige advektiv hinzugeführte polare Ozon verantwortlich mit einem mittleren Betrag von 0,04 cm O_3.

2. Das Sommermaximum oberhalb von 30 km Höhe ist photochemisch zu deuten, da in diesem Höhenbereich das photochemische Gleichgewicht dem jahreszeitlichen Sonnengang folgen kann.

3. Das Sommermaximum zwischen 20 und 25 km Höhe wird sehr wahrscheinlich durch den im Sommer beträchtlich erhöhten turbulenten Austausch bewirkt, der mehr Ozon nach unten schafft.

Die Schicht zwischen 25 und 30 km Höhe ist offenbar dadurch ausgezeichnet, daß die photochemischen Einflüsse nicht mehr hinab und konvektive nicht hinaufreichen, so daß sich hier kein merklicher Jahresgang ausbildet.

Setzt man die obigen drei Faktoren zusammen, so zeigt sich, daß noch ein vierter Faktor zur Deutung des Ozonjahresganges notwendig ist, nämlich eine Kompression des Ozons im Spätherbst und eine Ausdehnung des Ozons im Spätfrühling durch im Mittel ab- bzw. aufsteigende Vertikalströmungen von einer mittleren Stärke von etwa 0,1 mm/sec, wie sie durch den Verlauf des Mengenverhältnisses $[O_3]/[L]$ mit der Höhe zu verschiedenen Jahreszeiten wahrscheinlich gemacht werden. Diese Vertikalströmungen laufen mit dem jahreszeitlichen Gang der Tropopausenhöhe parallel. Die durch sie bewirkten Änderungen des Ozonbetrages zeigen denselben numerischen Zusammenhang mit der Tropopausenhöhe, wie er schon früher zwischen den interdiurnen Variationen des Ozonbetrages und Tropopausenhöhe festgestellt worden ist, indem durch ein Absinken der Tropopause um 1 km eine Erhöhung des totalen Ozonbetrages um 0,011 cm O_3 und umgekehrt bewirkt wird [*20*].

Die hier kurz mitgeteilten Ergebnisse lassen neben ihrer speziellen Bedeutung für das Ozonproblem selbst die Rolle erkennen, die das Ozon als Indikator für allgemeine Transportvorgänge in der Atmosphäre bis herauf zu 50 km hat. Neben dem Nachweis „gröberer" Erscheinungen, wie sie der Massenaustausch und die Advektion des polaren Ozons in 16 km Höhe darstellen, erscheinen die sich andeutenden jahreszeitlichen und interdiurnen auf- und absteigenden Vertikalströmungen von geringer absoluter Stärke für allgemeine Fragen der atmosphärischen Zirkulationen von besonderem Interesse. Bei solchen geringen

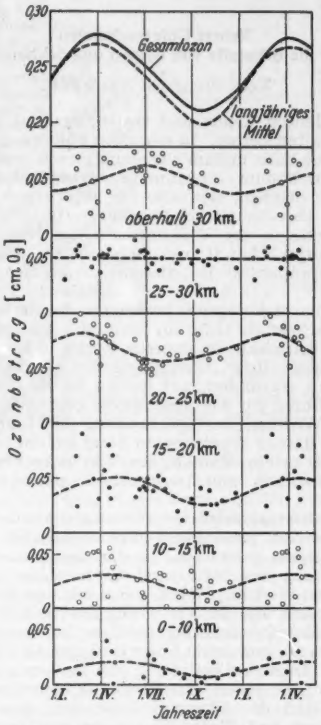


Fig. 3. Jahresgang des Ozons in verschiedenen Höhen.

Strömungsgeschwindigkeiten ist die direkte Anzeige im einzelnen Fall durch das Ozon besonders wichtig, da sie auf anderem Wege wohl nur indirekt mit einem großen Material statistisch erschlossen werden könnte. Ferner folgt aus der Vielfalt der Parameter für eine breitere Anwendung die Notwendigkeit des Einsatzes einer billigen, dabei aber bis herauf zu 30 km Höhe und darüber genügend genau arbeitenden Ozonradiosonde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von apparativen Mitteln gedankt.

Literatur.

[*1*] REGENER, E., u. V. H. REGENER: Physik. Z. **35**, 788 (1934). — [*2*] PAETZOLD, H. K.: Naturwiss. **38**, 544 (1951). — [*3*] PAETZOLD, H. K.: Z. Naturforsch. **6a**, 639 (1951). — [*4*] PAETZOLD, H. K.: Z. Naturforsch. **7a**, 325 (1952). — [*5*] JOHNSON, F. S., J. D. PURCELL, R. TOUSEY and K. W. WATANABE: Geophys. Res. **57**, 157 (1952). — [*6*] REGENER, V. H.: Nature [London] **167**, 276 (1951). — [*7*] REGENER, E.: J. Atm. Terr. Phys. **2**, 173 (1952). — [*8*] PAETZOLD, H. K.: Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone **1952**, Nr. 38, 292. — [*9*] REINECKE, I.: Physik. Verh. **6**, 133 (1952). — [*10*] PAETZOLD, H. K.: Geofisica p. e. appl. **24** (1953). — [*11*] TØNSBERG, E., and K. L. OHLSEN: Geophys. Publ. **13**, Nr. 12 (1944). —

[12] MOSER, H.: Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone 1949, Nr. 11, 28. [13] REGENER, E.: Meteorol. Z. 60, 253 (1943). — [14] PAETZOLD, H. K.: Geofisica p. e. appl. 24 (1953). — [15] PAETZOLD, H. K.: Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone 1952, Nr. 38, 292. — [16] REGENER, E.: Ber. dtsch. Wetterdienst US-Zone 1952, Nr. 38, 289. — [17] BAUR, F.: Arch. Meteorol. Geophys. 6, 129 (1953). — [18] FLOHN, H.: Arch. Meteorol. Geophys. 3, 303 (1951). — [19] PAETZOLD, H. K.: Physik. Verh. 4, 141 (1953). — [20] MEETHAM: Quart. J. R. Meteorol. Soc. 63, 289 (1937).

Weissenau, Max-Planck-Institut für Physik der Stratosphäre.

Eingegangen am 10. März 1954.

Berichte.

Neuere Untersuchungen über die Giftstoffe von Bienen und Schlangen *).

Von WILHELM NEUMANN.

Der Mensch kennt und respektiert das Gift vieler Tiere seit alten Zeiten. In manchen Fällen hat er es auch gelernt, aus dem malum venenum durch geeignete Dosierung ein bonum venenum gegen bestimmte Erkrankungen zu machen, sich also der Wirkungen dieser Sekrete für therapeutische Zwecke zu bedienen. So ist beispielsweise in der Volksmedizin der Bienenstich als Rheumamittel bekannt, und auch vom Arzt werden heute Bienengiftpräparate in diesem Zusammenhang verwendet.

Den Pharmakologen interessieren die tierischen Giftstoffe nicht nur als Gifte im Sinne des malum venenum oder als Pharmaka im engeren Sinne, d.h. unter dem Gesichtspunkt ihrer therapeutischen Verwendbarkeit; er sucht zu ergründen, auf welche Stoffe die Wirkung zurückzuführen ist, wie diese Stoffe beschaffen sind und wie ihre Wirkung zustandekommt. Er läßt das Gift oder einen daraus abgetrennten Stoff auf ein biologisches Objekt, sei es ein Mensch, ein Tier oder ein isoliertes Organ, einwirken und beobachtet und registriert die Effekte.

Jede pharmakologische Wirkung ist aber an Veränderungen bzw. Reaktionen in biochemischen Systemen des Organismus gebunden. In der Zeitspanne zwischen Verabreichung des Giftes und Eintritt der von außen erkennbaren Wirkung laufen, wenn wir von Einzelheiten der Resorption und der Verteilung auf die Erfolgsorgane sowie der Reizübermittlung absehen, biochemische Veränderungen ab, und deren Folge sind erst die registrierten Vorgänge. Diese Verknüpfung, die in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit schon von BURN [3] betont wurde, bedingt es, daß die Pharmakologie sich neuerdings in Fragestellung und Methodik immer häufiger auf biochemischem Gebiet bewegt, und dies gilt auch für die hier darzulegenden Untersuchungen über Bienen- und Schlangengifte. Auf die vorliegende Literatur einzugehen, würde hier zu weit führen; Zusammenstellungen haben HARMON und POLLARD [18] und speziell über die Fermente ZELLER [41] gegeben. Im folgenden wird in erster Linie über Untersuchungen unseres Würzburger Arbeitskreises aus den letzten Jahren berichtet.

Es überrascht vielleicht auf den ersten Blick, daß die Gifte von Bienen und Schlangen nebeneinandergestellt werden. Zwischen dem Insekt und den Reptilien würde man kaum nähere Beziehungen vermuten, zumal die Funktion der Giftdrüse bei der Biene, wo der Stachel eine reine Verteidigungs- oder Angriffswaffe darstellt, eine ganz andere ist als bei den Schlangen, deren Gift gleichzeitig die Funktion eines Verdauungssaftes ausübt. Es ist jedoch schon lange bekannt, daß Bienengift hinsichtlich gewisser Fermentwirkungen (vgl. Tabelle 1) den Schlangengiften nahesteht.

Im Bienengift, mit dem wir uns besonders eingehend beschäftigt haben, sind bisher zwei definierte Wirkstoffe bekannt: Histamin und eine Lecithinase, welche von den zwei im Lecithin enthaltenen Fettsäuren die ungesättigte abspaltet. Man bezeichnet ein solches Ferment neuerdings als Phospholipase A [41]. Das Lecithin geht in einen von DELEZENNE und LEDEBT [5] als Lysocithin bezeichneten Stoff über, der gewaschene, d.h. von Plasma bzw. Serum befreite menschliche oder tierische Erythrozyten auflöst und auch andere Zellen zerstört. Es ist daher nicht verwunderlich, daß man dem Lysocithin vielfach die Hauptrolle bei den pharmakologischen Wirkungen des Bienengiftes zuschreibt und die Phospholipase A als den eigentlich wirksamen Bestandteil des Giftes ansieht. Daneben wird zum Teil das Histamin für die Blutdrucksenkung und für gewisse Wirkungen auf muskulöse Organe verantwortlich gemacht.

Einigen Autoren ist aber aufgefallen, daß Bienengift gewaschene Erythrozyten auflöst, während Schlangengifte dies nicht oder nur in viel geringerem Maße tun, obwohl sie ebenfalls Phospholipase A enthalten. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten von Bienengift und Schlangengiften ist auch schon geschlossen worden, im Bienengift sei ein direkt hämolysierendes Prinzip vorhanden [12]. Ein eindeutiger experimenteller Nachweis dieses Prinzips lag jedoch noch nicht vor.

Bei mehrjährigen Untersuchungen über pharmakologische Wirkungen von Bienengift bekamen wir wiederholt Proben in die Hand, in denen sicher die oben erwähnte Phospholipase A noch vorhanden war, so daß diese Präparate eine Lecithinemulsion zu Lysocithin umsetzen und auf dem Umwege über diese Lysocithinbildung gewaschene Erythrozyten auflösen konnten. Gab man aber diese Bienengiftpräparate direkt zu einer Aufschwemmung gewaschener Erythrozyten, so blieb auch bei hohen Giftkonzentrationen (bis 1:1000) die Hämolyse aus. Andererseits wirkte natives Bienengift noch in einer Verdünnung von 1:500000 unter sonst gleichen äußeren Umständen total hämolysierend. Daraus ergab sich der Schluß, daß die Phospholipase A an der direkt hämolysierenden Wirkung des Giftes vielleicht beteiligt ist, jedenfalls aber nicht ihre Ursache darstellt.

Weitere pharmakologische Versuche bewiesen dann, daß die am isolierten Darm festzustellende erregende Wirkung des Bienengiftes *nicht* ausschließlich auf seinem Gehalt an *Histamin* beruht — was schon RICHTER [33] gefunden hatte —, auch nicht etwa auf Acetylcholin zurückzuführen ist, ja nicht einmal durch Lysocithin ausgelöst wird. Ein aus Eigelblecithin hergestelltes Lysocithinpräparat brachte sogar den durch Histamin kontrahierten Darm zur Erschlaffung [37], [26].

Eine eindeutige Trennung und Charakterisierung von zwei hämolysierenden Prinzipien im Bienengift gelang mit Hilfe der Papierelektrophorese. Ein aus Nativgift durch Fällung mit Pikrinsäure nach dem Verfahren von TETSCH und WOLFF [39] erhaltenes Präparat („Pikratgift") läßt sich, wie wir vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift mitteilten, in zwei deutlich voneinander getrennte Fraktionen zerlegen, die beide kathodisch wandern, sich aus dem Papier eluieren und über eine Fällung mit Pikrinsäure auch wieder abtrennen und in fester Form gewinnen lassen [29].

Der schneller laufenden Fraktion (F I) kommt die *direkt hämolysierende Wirkung* zu. Bei „Pikratgift", das gleichzeitig noch die langsamer laufende Fraktion F II enthält, ist diese Wirkung stärker, die Hämolyse verläuft zeitlich anders, auch die Dosis-Wirkungskurve ist steiler [30].

In der Fraktion F I ist auch die Muskelwirkung, die Gefäßwirkung und die Blutdruckbeeinflussung durch das Gift lokalisiert, ebenso dessen Allgemein- und Lokaltoxizität. Diese Komponente besitzt drei wichtige physikochemische Eigenschaften: sie ist stark basisch [29], [8], unter bestimmten Umständen leicht adsorbierbar und erniedrigt ebenso wie Lysocithin die Oberflächenspannung von Wasser sehr stark. Sie steht in dieser Hinsicht den Invertseifen nahe [15].

*) Herrn Professor Dr. D. ACKERMANN zum 75. Geburtstag (11. 11. 53).

Fraktion II enthält dagegen die oben erwähnte Phospholipase A. Sie ist noch in starker Verdünnung imstande, in einer Lecithinemulsion oder auch einer Eigelbverdünnung das gesamte Lecithin in Lysocithin zu überführen, so daß dieses an Erythrozyten nach einer speziellen Methodik quantitativ ermittelt werden kann, woraus sich umgekehrt Rückschlüsse auf die Aktivität des vorliegenden Phospholipasepräparates ergeben [*30*], [*13*], [*14*] (vgl. Tabelle 1, in welcher auch entsprechende Daten für eine Reihe von Schlangengiften aufgenommen sind).

Tabelle 1. *Vergleich von Phospholipaseaktivität und Minderung der Bernsteinsäuredehydrierung.*

Gift von	Phospholipase-index	Minderung der Formazan-bildung. Hirnhomogenat, Gift 1:10⁶
Bothrops bilineata	0,01	—*)
Bothrops jararaca	0,07	9 %
Lachesis muta	0,23	38 %
Bothrops alternata	0,50	—*)
Bothrops neuwiedii	0,70	—*)
Bothrops atrox	0,80	49 %
Bothrops jararacussu	0,95	63 %
Biene (Pikratgift 51)	1,00	68 %
Naja tripudians	— *)	69 %
Naja nigricollis	3,33	—*)
Crotalus terrificus	0,13	54 %
Crotoxin (SLOTTA)	0,26	—*)

*) Nicht bestimmt.

Die Phospholipase ist nach unseren Untersuchungen auch die Ursache dafür, daß Bienengift die Hitzekoagulation von Eigelb hemmt, wie FLECKENSTEIN und FETTIG [*9*] zuerst beobachtet haben. Ebenso verursacht dieses Ferment die Inaktivierung von Thrombokinase [*13*], [*16*], [*28*], die schon DYCKERHOFF und MARX [*6*] mit Gesamt-Bienengift erzielt haben. Schließlich beruht auf der Fraktion F II bzw. der Phospholipase A auch noch eine weitere Beeinflussung eines Fermentprozesses, die von FLECKENSTEIN, TIPPELT und KRONER [*10*] zuerst bearbeitet worden ist: im Froschmuskelbrei wird die Dehydrierung von Bernsteinsäure durch Bienengift gehemmt, Schlangengifte haben analoge Wirkungen.

Wir untersuchen den Einfluß von Bienengift und anderen tierischen Giften auf die Bernsteinsäuredehydrierung an Homogenaten von Rinderhirn, die sich sehr gut für Reihenversuche unter den hier angedeuteten Gesichtspunkten eignen ([*36*], [*34*], [*40*], [*38*], vgl. Tabelle 1). Die Formazanbildung, welche die Dehydrasentätigkeit anzeigt, nimmt nach Zusatz des Giftes schnell ab und bleibt dann einige Stunden lang gegenüber der Kontrolle gleichmäßig vermindert; der Quotient aus dem im vergifteten und im normalen Ansatz in den einzelnen Zeitabschnitten gebildeten Formazan bleibt dann praktisch gleich. Der eigentliche Angriff des Giftes beansprucht also nur kurze Zeit, praktisch nur wenige Minuten; die Reaktion des Giftes mit den ihm zugänglichen Komponenten des Fermentsystems ist dann im wesentlichen abgeschlossen [*25*], [*38*].

Vom biochemischen Standpunkt aus interessiert dabei noch, daß die Bernsteinsäuredehydrierung im Rinderhirnhomogenat auch durch stärkste Erhöhung der Giftkonzentration nicht vollständig gehemmt werden kann. Stets bleibt ein Rest von mindestens 25 bis 30 % Aktivität, d.h. von Formazanbildung in einem mit Triphenyltetrazoliumchlorid versetzten Ansatz, zurück. Das Gift bzw. seine Phospholipase A zerstört also offenbar nur eine wesentliche, aber nicht allein ausschlaggebende Komponente des für die Bernsteinsäuredehydrierung unter den hier geltenden Bedingungen maßgebenden Systems.

Auch andere Fermentsysteme lassen sich durch Phospholipase A [*2*], [*31*] bzw. C [*23*] inaktivieren. Interessanterweise finden sich bei der durch Magnesium aktivierbaren Muskeladenosintriphosphatase nach KIELLEY und MEYERHOF [*22*] ganz ähnliche Verhältnisse; durch Phospholipase C wird dieses Ferment nur bis zu einem gewissen Grade inaktiviert.

Die folgende Übersicht (Tabelle 2) über die Verteilung der Bienengiftwirkungen auf die elektrophoretischen Fraktionen verzeichnet außer den bisher erwähnten

Tabelle 2. *Verteilung der Bienengiftwirkungen auf die elektrophoretischen Fraktionen.*

	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion 0
Direkte Hämolyse	++	(+)*)	
Muskelwirkungen			
Froschherz	++	(—)	
Froschsartorius	++	(—)	Bisher
Meerschweinchenileum	++	(+)	keine
Kreislaufwirkungen			biologische
Arterieller Blutdruck	++	?	Wirkung
LÄWEN-TRENDELENBURGsches Präparat	++	(—)	gefunden
Neuromuskuläre und ganglionäre Synapsen	++	?	
Allgemeintoxizität	++	(—)	
Lokaltoxizität	++	(—)	
Trübung von Eigelbemulsion	++	?**)	
Lecithinspaltung	—	++	
Dehydraseninaktivierung	(—)	++	
Thromboplastin-Inaktivierung	(—)	++	
Hemmung der Hitzekoagulation von Eigelb	—	++	
Klärung von Eigelbemulsion	—	++**)	
Hyaluronidase	—	++	

++ = Starke Wirkung; (+) = schwache Wirkung; — = keine Wirkung; (—) = bisher wirkungslos; ? = nicht untersucht.

*) Für sich ohne Wirkung, modifiziert aber Effekt von F I.
**) Noch nicht mit reiner Fraktion untersucht.

noch einige weitere Wirkungsqualitäten des Giftes bzw. seiner Fraktionen. Sie führt auch eine Fraktion F 0 auf, die bei p_H 2 auf dem Papier noch vor der Fraktion F I läuft, aber ohne charakteristische Wirkung zu sein scheint.

In der Fraktion I findet sich auch die sog. *curareartige* [*20*], [*21*] *und* ebenso eine *nikotinartige Wirkung*, die von HABERMANN [*15*] am Ganglion cervicale superius der Katze aufgefunden worden ist. Geringe Dosen des Giftes bzw. der Fraktion I verursachen eine Erregung des Ganglions, die bei höheren Dosen in eine irreversible Lähmung umschlägt. Die sog. curareartige Wirkung zeigt übrigens auch Züge, die an Dekamethonium erinnern; denn am isolierten Rattenzwerchfell und auch am Kaltblütermuskel wird nicht nur die indirekte Erregbarkeit aufgehoben, sondern gleichzeitig auch eine gewisse Kontraktur erzeugt ([*19*], [*20*], [*21*], [*35*]).

Ein weiterer, sehr auffälliger Effekt der Fraktion I besteht darin, daß eine an sich etwas trübe *Eigelbemulsion* eine quantitativ verfolgbare *zusätzliche Trübung* erfährt, während umgekehrt die gleiche Eigelbemulsion durch Fraktion F II (Phospholipase A) *geklärt* wird [*15*].

Fraktion II erscheint auf den Elektropherogrammen als recht einheitlich, ist aber in Wirklichkeit ein Gemisch von mindestens zwei Komponenten; denn es läßt sich in ihr eine relativ starke Hyaluronidase nachweisen, die schon von CHAIN und DUTHIE [*4*] festgestellt worden ist und die wir bisher nicht von der Phospholipase A trennen konnten, obwohl es gelingt, die Hyaluronidase zu zerstören, während die Phospholipase erhalten bleibt. Bienengift-, Schlangengift- und Stierhodenhyaluronidasen unterscheiden sich durch die Lage ihres p_H-Optimums [*15*].

Während das Bienengift bei der Elektrophorese zum größten Teil kathodisch wandert und nur zu einem verhältnismäßig kleinen Teil — wie noch zu berichten sein wird — sich der Anode zuwendet, ist der Anteil der anodisch wandernden Bestandteile bei den bisher von uns untersuchten Giften von Colubriden wesentlich größer und bei denen von Viperiden und Crotaliden noch beträchtlicher[1]).

[1]) Bei den Giftschlangen aus der Familie der Colubriden, wie z.B. der indischen Brillenschlange (*Naja tripudians*), gelangt das Gift durch Furchen der Zähne in die Bißwunde. Die Familie der Viperiden dagegen injiziert gewissermaßen das Gift durch Röhrenzähne; zu der Unterfamilie der Viperinen gehört hier z.B. die Kreuzotter (*Vipera berus*), zu der der Crotalinen die Gattung Crotalus mit den amerikanischen Klapperschlangen, z.B. *Crotalus terrificus*.

Aus Kobragift läßt sich eine relativ schnell zur Kathode laufende Fraktion abtrennen, die an der Muskulatur ganz ähnlich wirkt wie die Bienengiftfraktion FI. Läßt man aber unter gleichen Bedingungen und auf dem gleichen Papierstreifen Bienen-Pikratgift und Kobragift nebeneinander laufen, so verhalten sich die muskelwirksamen Bestandteile beider Gifte verschieden. Die Kobrafraktion erscheint geschlossener als die zur Schwanzbildung neigende entsprechende Bienengiftfraktion, was vielleicht mit der stärkeren Adsorbierbarkeit bzw. Oberflächenaktivität dieser Bienengiftkomponente zusammenhängen dürfte; Kobragift erniedrigt die Oberflächenspannung von Wasser viel schwächer [*16*].

Vergleicht man Bienengift mit Schlangengiften hinsichtlich der pharmakologischen Effekte auf isolierte Organe und auf den Blutdruck und hinsichtlich der bisher bekannten Fermentwirkungen, so findet man sowohl Übereinstimmungen als auch Abweichungen. Die Beeinflussung des Blutdruckes ist bei den von uns untersuchten Viperiden- und Crotalidengiften in der Regel stärker ausgeprägt, während andererseits diese Gifte hinter Bienen- und Colubridengift hinsichtlich der Wirkung auf isolierte Organe zurückstehen.

Die Fraktionen, in denen sich Phospholipase A findet, zeigen bei der Papierelektrophorese deutliche Wanderungsunterschiede; beim Kobragift ist diese Aktivität sogar auf zwei deutlich voneinander getrennte Fraktionen verteilt. Ähnliches gilt auch für Viperngifte, die noch eine dem Bienengift anscheinend fehlende Proteasenwirkung besitzen. Die drei Fraktionen, in denen sich die Blutdruckwirkung, die Phospholipase A und die Protease finden, wandern bei dem Gift der Kreuzotter (*Vipera berus*) in gleicher Reihenfolge und annähernd gleich schnell wie bei *Vipera ammodytes* (Sandviper). Bei *Agkistrodon piscivorus* sind diese Qualitäten aber ganz anders verteilt, die beiden letztgenannten laufen erheblich schneller [*14*], [*27*].

Durch Ultraviolettbestrahlung läßt sich die Phospholipase A inaktivieren; die hämolytische Wirkung der Bienengiftfraktion I wird durch UV-Bestrahlung unter starker Änderung des UV-Spektrums ebenfalls abgeschwächt [*16*], [*27*].

Bei der Anfärbung von Elektropherogrammen mit Amidoschwarz nach GRASSMANN und HANNIG [*11*] findet sich in einigen Viperidengiften eine Komponente, die vor den übrigen, sich in der bekannten Weise bläulich färbenden, kathodischen Fraktionen läuft, bei der Behandlung mit Amidoschwarz aber einen dunkelroten, etwas violetten Ton annimmt, der an der Luft nachdunkelt, sich aber auch nach einiger Zeit noch deutlich von der üblichen bläulich-schwarzen Eiweißfärbung unterscheidet. Bei den Giften von *Vipera ammodytes*, *Vipera berus* und *Agkistrodon piscivorus* läuft diese „Rotfraktion" bei vergleichenden Versuchen annähernd gleich schnell [*15*], [*27*]. Bisher haben wir in ihr keine charakteristische pharmakologische oder fermentative Wirkung gefunden. Die Frage nach der chemischen Natur dieser Komponente ist noch ebenso offen. Amidoschwarz läßt sich mit Natriumdithionit zu einem rötlichen Farbstoff reduzieren, der im weiteren Verlauf der Reaktion gebleicht wird. Es liegt also nahe anzunehmen, daß die „Rotfraktion" ihre auffallende Färbung mit Amidoschwarz ebenfalls einer Reduktion des Farbstoffes verdankt, die vielleicht durch Sulfhydrylgruppen erfolgen könnte. Diese Annahme hat sich bisher aber nicht begründen lassen; Amidoschwarz ändert bei Zusatz von Cystein oder Glutathion seine Farbe nicht in dem erwarteten Sinne.

Die elektrophoretische Untersuchung wirft aber nicht nur bei den Viperidengiften mit der Auffindung der „Rotfraktion" ein neues biochemisches Problem auf, sie liefert auch bei der Untersuchung von *nativem* Bienengift Hinweise auf ungelöste Fragen.

Läßt man eine Biene in einen Papierstreifen stechen, führt dann die Elektrophorese durch und färbt mit Ninhydrin an, so zeigen sich auf dem Streifen neben den drei bisher erwähnten Fraktionen noch weitere Flecken, von denen einer dem *Histamin* zukommt, das schon durch Untersuchungen von NAGAMITU [*24*] und von REINERT [*32*] sowie von TETSCH und WOLFF [*39*] und von ACKERMANN und MAUER [*1*] als Bestandteil des Giftes bekannt ist. Ein zweiter, noch weiter kathodenwärts liegender, also einen noch schneller laufenden basischen Anteil anzeigender Fleck ist in seiner Natur noch ungeklärt. Andererseits besitzt das native Bienengift auch zwei anodenwärts laufende Komponenten. Die schnellere davon verrät sich bei der Ninhydrinfärbung durch eine eigenartige Farbabweichung: auf dem diffus rötlich gefärbten Papier ist ein deutlich hellerer, praktisch farbloser Halbmond ausgespart, gewissermaßen das Negativ einer Ninhydrinreaktion. Die chemische Natur der anodisch wandernden Bestandteile des Bienengiftes ist noch unbekannt. In dem schwach sauer reagierenden nativen Gift müssen aber unbedingt neben den basischen auch sauere Anteile enthalten sein.

Eine nähere chemische Untersuchung der von uns elektrophoretisch erhaltenen und pharmakologisch und biochemisch charakterisierten Fraktionen des Bienen-Pikratgiftes ist auf unsere Anregung hin im Chemischen Institut unserer Universität (Vorstand: Prof. F. G. FISCHER) in Angriff genommen worden. Dabei konnten die Fraktionen auch durch Chromatographie getrennt werden; Fraktion I erwies sich als frei von Schwefel, Diffusionsmessungen sprachen für Molekulargewichte von etwa 33000 bis 35000 [*8*]. Die chromatographisch gewonnene Fraktion I enthält 13 Aminosäuren, zu denen in Fraktion II noch fünf weitere treten (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. *Aminosäuren in den chromatographischen Fraktionen von Bienengift* (nach F. G. FISCHER und H. DÖRFEL).

	Fraktion I		Fraktion II
	Anzahl der Reste in 16800 g Protein-Hydrochlorid	Prozente des Protein-Hydrochlorids Mittelwert	Prozente des Protein-Hydrochlorids Mittelwert
Glykokoll	14	6,30 ± 0,17	4,95
Alanin	12	6,16 ± 0,06	4,64
Valin	9	6,37 ± 0,38	4,15
Leucin	24	18,9 ± 1,2	6,08
Isoleucin	13	10,34 ± 0,18	7,08
Serin	6	3,76*)	3,30*)
Threonin	11	7,74*)	5,44*)
Lysin	15	12,95 ± 0,15	13,6
Arginin	13	13,36 ± 0,01	13,1
Asparaginsäure	2	1,32 ± 0,04	11,2
Glutaminsäure	11	9,46 ± 0,24	8,22
Tryptophan	5	6,2 ± 0,2	2,79
Prolin	5	3,5 ± 0,2	3,3
Tyrosin	—	—	2,41
Cystin	—	—	7,54
Methionin	—	—	0,76
Phenylalanin	—	—	2,43
Histidin	—	—	4,33
Summe	140	106,4	105,3

*) Korrigiert (siehe Originalarbeit).

Fraktion I steht den Protaminen insofern nahe, als sie einen sehr hohen Gehalt an Arginin und Lysin aufweist, während andererseits schwefelhaltige Aminosäuren wie Cystin und Methionin in ihr ebenso fehlen wie Tyrosin, Phenylalanin und auffallenderweise auch Histidin [*7*]. Besonders interessant ist für den Pharmakologen das Fehlen von Schwefel in Fraktion I. Damit entfallen alle Unterlagen für Hypothesen, die von verschiedenen Seiten geäußert worden sind und die Wirkungen „des" Bienengiftes in Zusammenhang mit Umsetzungen von Sulfhydrylgruppen des Giftes bringen wollen.

Überraschende Befunde hat die nähere Untersuchung der Wirkung von Bienen-Pikratgift auf rote Blutkörperchen geliefert. Betrachtet man bei gleicher Vergrößerung die durch osmotische Hämolyse aus einer Blutkörperchensuspension gewonnenen bekannten „Schatten" und die nach Einwirkung von Pikratgift 1:10000 zurückbleibenden Gebilde im Dunkelfeld (Fig. 1 und 2), so fällt sofort auf, daß Bienengift keine Auflösung der Erythrozyten bewirkt hat, also gar keine „Hämolyse" im eigentlichen Sinne des Wortes. Die bei osmotischer Hämolyse zurückbleibenden „Schatten" stellen sich als annähernd scheibenförmige, nur schwach konturierte Gebilde dar, während Bienen-Pikratgift die Erythrozyten in kleinere, stark lichtbrechende, mehr kugelförmige, unregelmäßige

Teilchen umwandelt. Unter dem Elektronenmikroskop[1]) zeigt sich noch deutlicher, daß der Umriß des Erythrozyten gegenüber einem normalen „Schatten" (Fig. 3) wesentlich kleiner geworden ist (Fig. 4); die Membran hat, wie andere Aufnahmen zeigen, ein netzartiges Aussehen, die einzelnen balkenartigen Teile dieses Netzes sind stark lichtbrechend [27], [15], [17].

Auch das unter den bisher von uns untersuchten Schlangengiften am stärksten hämolysierende Gift von *Naja nigricollis* verändert die „Schatten" in ähnlicher Weise (Fig. 5) [17].

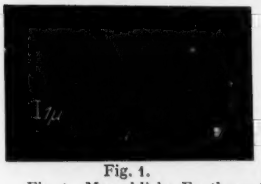


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Menschliche Erythrozyten, osmotisch hämolysiert, Dunkelfeld. Endvergrößerung etwa 1:3000.

Fig. 2. Menschliche Erythrozyten, mit Bienen-Pikratgift 1:10000 hämolysiert, Dunkelfeld. Endvergrößerung etwa 1:3000.

Ganz anders verhalten sich Erythrozyten unter dem Einfluß von Lysocithin. In einer Verdünnung von 1:100000 läßt dieses zwar an den Erythrozytenmembranen nur eine selbst unter dem Elektronenmikroskop wenig charakteristische Felderung hervortreten. Werden aber Erythrozyten mit Lysocithin 1:10000 behandelt, so sind die Membranen nachher überhaupt nicht mehr auffindbar, beim Zentrifugieren erhält man nur amorphe, anscheinend äußerst fein zerteilte Reste. Lysocithin löst also in geeigneter Konzentration die Erythrozytenmembran tatsächlich sehr weitgehend auf, während

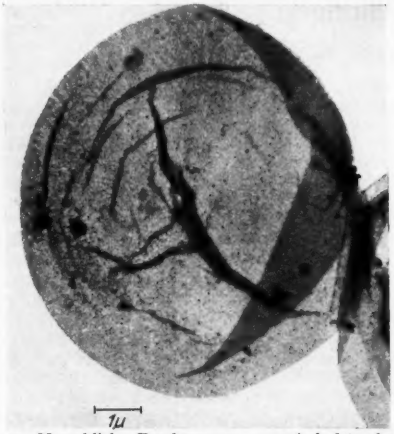


Fig. 3. Menschliche Erythrozyten, osmotisch hämolysiert. Elektronenoptisch, 1:7300.

Bienengift sie zwar stark verändert, aber ihren Zusammenhang nicht zerstört [27], [15]. Damit ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß die direkte Hämolyse durch Bienengift nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde, auf der intermediären Bildung von Lysocithin, sondern auf einem direkten Angriff des Giftes bzw. seiner direkt hämolysierenden Fraktion I an der Erythrozytenmembran beruht. Wir möchten annehmen, daß der Erythrozyt gewissermaßen ein Modell für die Wirkungen von Fraktion I darstellt und daß prinzipiell ähnliche Reaktionen auch an anderen Grenzflächen eintreten. So wird z. B. der Froschmuskel unter dem Einfluß von Bienengift permeabel für Wasser und Farbstoffe [16].

Wir erwähnten eingangs die engen, durch das Wesen pharmakologischer Reaktionen bedingten Beziehungen zwischen Pharmakologie und Biochemie. Im Bienengift haben wir zwei Arten von Wirkstoffen vor uns: Fraktion II enthält zwei Fermente — Phospholipase A und Hyaluronidase — die gewissermaßen unspezifisch und mit Bezug auf Fraktion I unterstützend wirken; Fraktion I dagegen, die sicher mit biochemischen Systemen in charakteristische Wechselwirkung tritt, hat bisher keine selbständige Fermentwirkung gezeigt, die auch nach Stabilität und chemischer Zusammensetzung dieser Komponente wenig wahrscheinlich ist. Analoge Verhältnisse finden sich bei Schlangengiften. Der Begriff „Toxin" ist also bisher noch nicht aufgehoben, wie es nach den Fortschritten der Enzymologie einiger tierischer und bakterieller Gifte vielleicht scheinen könnte; man muß bei diesen Sekreten auch heute noch mit spezifischen Wirkstoffen ohne Fermentcharakter rechnen.

Fig. 4. Menschliche Erythrozyten, mit Bienen-Pikratgift 1:10000 hämolysiert Elektronenoptisch, 1:8900.

Die vorstehend geschilderten Befunde konnten in der Hauptsache von drei Voraussetzungen aus gewonnen werden:

1. Die pharmakologischen Auswertungen, auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, lassen sich im vorliegenden Falle als Mikromethoden gestalten, mit denen zum Teil schon tausendstel Milligramme der Wirkstoffe nicht nur nachzuweisen, sondern in gewissen Grenzen quantitativ zu erfassen sind,

2. das gleiche gilt für die benutzten biochemischen bzw. fermentchemischen Methoden, die teilweise — bei

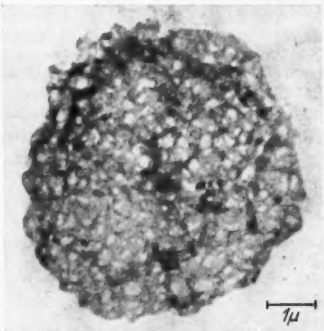


Fig. 5. Menschlicher Erythrozyt, mit *Naia-nigricollis*-Gift 1:2000 hämolysiert. Elektronenoptisch, 1:7700.

der Bestimmung der Phospholipaseaktivität auf dem Wege über die Lysocithinhämolyse — in enger Bindung an pharmakologische Methoden stehen,

3. die Papierelektrophorese gestattet die Gewinnung und Trennung von Substanzmengen, die im Bereich der eben genannten Methoden liegen.

Das Gemeinsame dieser Voraussetzungen ist, daß die Methodik hinreichend empfindlich geworden ist, um das Arbeiten mit Substanzmengen zu gestatten, die um mehrere Größenordnungen unter denen liegen, die man noch vor wenigen Jahrzehnten für eine einzige Elementaranalyse benötigte. Dazu kommt noch, daß für die nähere Verfolgung der Vorgänge bei der „Hämolyse" durch tierische Gifte — und auch durch andere Hämolytica, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind — die Elektronenmikroskopie ebenfalls eine neue Größenordnung erschlossen hat, wobei die Untersuchung pharmakologischer Wirkungen gleichzeitig neue Einblicke in die Struktur des Erythrozyten liefert. Fortschritte in der Methodik

[1]) Die elektronenoptischen Aufnahmen wurden von Fräulein Dr. Mölbert im Institut für Hygiene und Mikrobiologie (Vorstand: Prof. C. Sonnenschein) unserer Universität angefertigt.

und in den Ergebnissen eines Zweiges der Naturwissenschaften wirken sich auch hier gleichzeitig auf benachbarte Disziplinen aus; sie zeigen nicht nur Wirkungsabläufe, sondern auch morphologische Probleme in einem neuen Licht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Universitätsbund Würzburg danken wir für Sachbeihilfen, der Firma Heinrich Mack Nachf., Illertissen i. Bay., für Bienengift, den Herren Dr. C. H. Kellaway, London, für Kobragift, Professor Dorival da Fonseca Ribeiro (Instituto Butantan, Sao Paulo) für südamerikanische Schlangengifte, Professor K. Slotta (Sao Paulo) für Crotoxin.

Literatur.

[1] Ackermann, D., u. H. Mauer: Arch. Physiol. **247**, 623 (1943). — [2] Braganca, B. M., and J. H. Quastel: Biochemic. J. **53**, 88 (1953). — [3] Burn, J. H.: Naturwiss. **39**, 243 (1952). — [4] Chain, E., and E. S. Duthie: Brit. J. Exp. Path. **21**, 324 (1940). — [5] Delezenne, C., et S. Ledebt: C. r. Acad. Sci. Paris **155**, 1101 (1912). Zit. nach Chem. Zbl. **1913**, I, 313. — [6] Dyckerhoff, H., u. R. Marx: Z. exp. Med. **113**, 194 (1944). — [7] Fischer, F. G., u. H. Dörfel: Biochem. Z. **324**, 465 (1953). — [8] Fischer, F. G., u. W. P. Neumann: Biochem. Z. **324**, 447 (1953). — [9] Fleckenstein, A., u. B. Fettig: Z. Naturforsch. **6b**, 213 (1951). — [10] Fleckenstein, A., H. Tippelt u. H. Kroner: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **210**, 380 (1950). — [11] Grassmann, W., u. K. Hannig: Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952). — [12] Grosse, A., u. K. Tauböck: Z. Rheumaforsch. **5**, 429 (1942). — [13] Habermann, E.: Vortrag Göttingen 5. Aug. 1952. Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **218**, 108 (1953). — [14] Habermann, E.: Vortrag Dtsch. Ges. für Physiol. Chem. Homburg 2. Okt. 1953. Ber. Physiol. **162**, 366 (1954). — [15] Habermann, E.: Vortrag Dtsch. Pharmakol. Ges. Bonn 6. Okt. 1953. — [16] Habermann, E.: Unveröffentlicht (1953). — [17] Habermann, E., u. E. Mölbert: Arch. exp. Path. Pharmakol. 1954. — [18] Harmon, R. W., and C. B. Pollard: Bibliography of animal venoms. Gainesville 1948. — [19] Hofmann, H. Th.: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **214**, 523 (1952). — [20] Hofmann, H. Th.: Vortrag Mainz 2. Sept. 1951. Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **216**, 201 (1952). — [21] Hofmann, H. Th.: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **216**, 250 (1952). — [22] Kielley, W. W., and O. Meyerhof: J. of Biol. Chem. **183**, 391 (1950). — [23] Macfarlane, M. G.: Biochemic. J. **47**, Proc. XXIX (1950). — [24] Nagamitu, G.: Zit. nach Ber. Physiol. **95**, 128 (1935). — [25] Netzer, F.: Diss. Würzburg 1952. — [26] Neumann, W.: Vortrag Physikal.-Med. Ges. Würzburg 22. Jan. 1953. — [27] Neumann, W.: Vortrag Kolloq. Med. Forschungsanst. Max-Planck-Ges. Göttingen 19. Juni 1953. — [28] Neumann, W.: Vortrag Dtsch. Pharmakol. Ges. Bonn 6. Okt. 1953. — [29] Neumann, W., E. Habermann u. G. Amend: Naturwiss. **39**, 286 (1952). — [30] Neumann, W., E. Habermann u. H. Hansen: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **217**, 130 (1953). — [31] Nygaard, A. P., and J. B. Sumner: J. of Biol. Chem. **200**, 723 (1953). — [32] Reinert, M.: Festschr. E. Barell, S. 407. Basel 1936. — [33] Richter, R.: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **189**, 172 (1938). — [34] Röhl, J.: Diss. Würzburg 1951. — [35] Röthel, M.: Diss. Würzburg 1953. — [36] Rudzko, H. D.: Diss. Würzburg 1950. — [37] Sartorius, H.: Diss. Würzburg 1950. — [38] Schoetensack, W.: Vortrag Göttingen 5. Aug. 1952. Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **218**, 107 (1953). — [39] Tetsch, Chr., u. K. Wolff: Biochem. Z. **288**, 126 (1936). — [40] Timmermann, W.: Diss. Würzburg 1951. — [41] Zeller, E. A.: In Sumner-Myrbäck, The Enzymes, Bd. I, Teil 2. New York 1951.

Pharmakologisches Institut der Universität Würzburg.

Eingegangen am 19. November 1953.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich.

Über die Dichte flüssiger Metalle und Legierungen.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Knappwost und H. Restle[1]) gibt uns Veranlassung, uns vorzeitig zu Ergebnissen zu äußern, die noch im Gang befindliche Untersuchungen

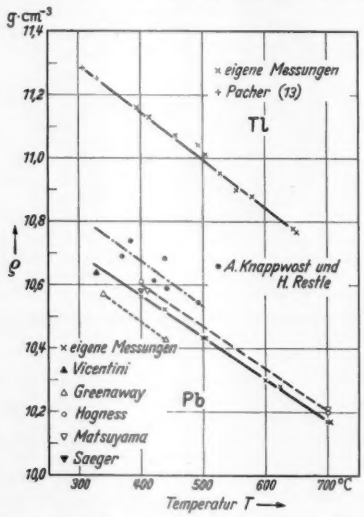


Fig. 1. Dichte von Blei und Thallium in Abhängigkeit von der Temperatur T.

geliefert haben. — Frühere Mitteilungen[2–5]) hatten quantitative Zusammenhänge sichtbar gemacht zwischen den Werten für die Schmelzentropie und dem Ordnungsgrad intermetallischer Phasen bzw. der Schmelzentropie, der Änderung der Koordinationszahlen und der Volumenänderung beim Übergang fest $\rightleftharpoons$ flüssig für reine Metalle. Vor allem von O. Kubaschewski[5]) konnte gezeigt werden, wie sich aus den genannten Daten Rückschlüsse auf den Bindungscharakter oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes gewinnen lassen. In Fortführung dieser Gedankengänge und Ergebnisse haben wir — unter besonderer Berücksichtigung bestimmter Strukturtypen (zunächst NaTl-Typ) — Untersuchungen in Gang gebracht, um den Volumensprung am Schmelzpunkt sowie die Schmelzentropien möglichst genau zu ermitteln.

Zur Dichtebestimmung benützten wir eine prinzipiell auch für luftempfindliche Legierungen und bei hohen Temperaturen anwendbare Blasendruckmethode, wie sie erstmals von H. T. Greenaway[6]) angegeben wurde. Im Gegensatz zu Greenaway verwendeten wir jedoch nur ein einzelnes Gaseinleitungsrohr, dessen Höheneinstellung mit einer Mikrometerschraube auf $\pm 0{,}001$ cm genau variiert und fixiert werden konnte[7]). Bei der Auswertung der Messungen wurden als Fehlerquellen insbesondere berücksichtigt: Ungenauigkeit der Höheneinstellung, Änderung des Flüssigkeitsspiegels bei Variation der Eintauchtiefe, Ausdehnungskoeffizient von Tiegel- und Rohrmaterial (Al_2O_3) bzw. der Manometerflüssigkeit (H_2O). Eine genaue Fehlerdiskussion[8]), die wir in der ausführlichen Originalveröffentlichung geben, lieferte folgende Genauigkeitsangaben für unsere Messungen: $\pm 0{,}2\%$ des Absolutwertes für die *Einzel*messung bei mittleren Dichten (rund 10 g/cm³), bis $\pm 0{,}5\%$ ansteigend für kleinste Dichten (Li). — Bei Relativmessungen zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten (im gleichen Tiegel, mit gleichem Einleitungsrohr, aber bei verschiedenen Temperaturen) ergibt sich ein wesentlich kleinerer Fehler: etwa 0,05% für mittlere Dichten bzw. 0,4% für Li.

Als Beleg für die Genauigkeit der Methode geben wir in Fig. 1 einen Vergleich unserer Ergebnisse an Blei mit älteren Angaben der Literatur[6]), [9–13]) bzw. denen von A. Knappwost und H. Restle[1]). Für die Dichte des Bleies am Schmelzpunkt ergibt sich aus unseren Versuchen (je mindestens sechs Meßwerte für eine Temperatur): $10{,}65 \pm 0{,}01$ g/cm³, während A. Knappwost und H. Restle aus ihren Versuchen einen Wert von $10{,}785 \pm 0{,}0173$ g/cm³ errechnen.

Tabelle 1.

Substanz	Temperatur °C	Dichte	Temperatur °C	Dichte	Fehlerbreite
Pb in H_2	400	10,56[a]	600	10,30[a]	
	500	10,43[a]	700	10,17[a]	a 0,02
Pb in Ar	437	10,52[a]	623	10,28[b]	b 0,03
	504	10,43[a]	705	10,17[b]	
Sb in Ar	728	6,44	827	6,38	0,01
	779	6,40	917	6,32	

Dichte am Schmelzpunkt (extrapoliert): Pb: 10,65 (327°); Sb: 6,50 (630°); Tl: 11,29 (302°); Cd: 8,015 (321°); LiPb: 8,19 (400°).

In Tabelle 1 sind einige der bisher von uns gemessenen Werte zusammengestellt. Für die Dichte des Cadmiums extrapolieren wir auf den Schmelzpunkt einen Wert von $8{,}01_5 \pm 0{,}02$ g/cm³ in Übereinstimmung mit bisher bekannten Daten [6], [10] $8{,}02_5 \pm 0{,}02$ bzw. $8{,}01_5$ g/cm³, während A. KNAPPWOST und H. RESTLE wiederum wesentlich höher angeben: $8{,}100 \pm 0{,}0079$ g/cm³. — Die Li-Pb-Legierung enthielt 1,99 Gew.-% Li = 38 At.-% Li. Bei einer Dichteänderung von $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ pro Grad (zwischen 500 und 700° C) ergibt sich ein Dichtewert für den Schmelzpunkt (rund 400° C) von $8{,}19 \pm 0{,}02$ g/cm³.

Zusammenfassende Veröffentlichung mit den Ergebnissen von Schmelzentropiebestimmungen erfolgt demnächst gemeinsam mit O. HILMER an anderer Stelle.

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität.
A. SCHNEIDER, A. STAUFFER und G. HEYMER.

Eingegangen am 28. Mai 1954.

[1]) KNAPPWOST, A., u. H. RESTLE: Z. Elektrochem. **58**, 112 (1954).
[2]) SCHNEIDER, A., u. H. SCHMID: Z. Elektrochem. **48**, 627, 640 (1942).
[3]) KUBASCHEWSKI, O., u. A. SCHNEIDER: Z. Elektrochem. **49**, 261 (1943).
[4]) SCHNEIDER, A.: Fiat-Review, Anorganische Chemie, Bd. 27/V, S. 113.
[5]) KUBASCHEWSKI, O.: Trans. Faraday Soc. **45**, 931 (1949).
[6]) GREENAWAY, H. T.: J. Inst. Metals **74**, 133 (1947).
[7]) Vgl. auch VLACK, L. H. VAN: J. of Metals **3**, 251 (1951).
[8]) Dipl.-Arbeit A. STAUFFER, Göttingen 1953.
[9]) VICENTINI, G.: Atti. Linc. (4) **611**, 152 (1890).
[10]) HOGNESS, T. R.: J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1621 (1921).
[11]) MATSUYAMA, Y.: Sci. Rep. Tôhoku Univ. **18**, 19, 737 (1921).
[12]) SAEGER, C. M.: Bur. Stand. J. Res. Wash. **8**, 37 (1932).
[13]) PACHER, G.: N. Chim. (4) **2**, 154 (1895).

Über ein ventilloses Pumpprinzip.

Bei Beobachtungen und Untersuchungen am menschlichen Kreislauf über die Rückströmung des Blutes aus dem Haargefäßsystem zum Herzen bin ich auf einen Pumpmechanismus aufmerksam geworden, der, wie sich bei der Suche nach weiteren Vergleichen ergab, in der Strömungsdynamik bisher nicht bekannt zu sein scheint. Das Herz arbeitet zunächst nach dem Prinzip einer Ventilpumpe. Jedoch läßt sich energetisch der Blutrückfluß allein nach diesem Mechanismus nicht erklären, da die wirkliche Förderhöhe größer ist als die auf diesem Wege erzeugte Saug- und Druckhöhe zusammengenommen.

Das gesuchte hydrodynamische Prinzip läßt sich an folgendem Modell experimentell nachweisen (vgl. Fig. 1). Ein elastischer Gummischlauch von 40 cm Länge, einer Wandstärke von 2 mm und einer lichten Weite von 1 cm ist mit einem Gummischlauch von 1,60 m Länge, einer Wandstärke von 1 mm und lichter Weite von 0,25 cm über ein kurzes entsprechend konisch zulaufendes Glasrohr verbunden. Um den Hubeffekt nachzuweisen, taucht man das offene Ende des weiten Schlauches in ein Wasserbecken und führt den engen Schlauch vertikal aufwärts. Übt man impulsiv und rhythmisch auf den weiten Schlauch oberhalb des Wasserspiegels, aber unterhalb der Querschnittsverengung Kompressionen aus — die Wiederausdehnung erfolgt jedesmals kraft eigener Schlauchelastizität —, so wird das Wasser in dem Gefäßsystem ventillos aufwärts gefördert. Wenn man der Flüssigkeit Schwebestoffe beimischt, läßt sich beobachten, daß der Strömungszustand instationär ist. Um den Beschleunigungseffekt auf einen bereits vorhandenen Fluß infolge Schwerkraft nachzuweisen, taucht man das offene Ende des weiten Schlauches in ein Wasserbecken und führt den engen Schlauch vertikal abwärts. Bei einem Vergleich der Zeitdauer, die eine bestimmte Menge Wasser braucht, um aus dem Wasserbecken mit und ohne Kompression abwärts zu fließen, ergibt sich, daß der Abfluß dieser bestimmten Wassermenge rascher vor sich geht, wenn in der beschriebenen Weise rhythmisch und impulsiv komprimiert wird, als wenn das Wasser nur der Schwere folgt.

Der Pumpeffekt tritt auch in einem entsprechendem Röhrensystem auf, wenn die Druckschwankung durch einen seitlich angebrachten Stempel erzeugt wird, der von einer seitlich angebrachten Öffnung aus die Flüssigkeit in dem Rohr breiteren Querschnittes trifft.

Wesentlich ist also offenbar für den Bau der Pumpe, daß der Querschnitt des Leitungssystems zu beiden Seiten der Pulsationsstelle verschieden ist. Für die Funktion ist wesentlich, daß die Druckschwankung an einer bestimmten Stelle impulsiv und periodisch erzeugt wird. Eine qualitative Erklärung dieses Prinzips ist mit diesen Überlegungen und Beobachtungen noch nicht erreicht. Die exakte theoretische Begründung der Strömungsvorgänge bleibt Aufgabe eines strömungsdynamisch

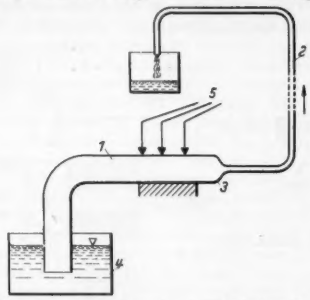


Fig. 1. Ventillose Pumpe (Schema). *1* Elastischer Gummischlauch, Länge 40 cm, ⌀ 1 cm; *2* elastischer Gummischlauch, Länge 160 cm, ⌀ 0,25 cm; *3* konisches Verbindungsstück; *4* Wasserbecken mit Wasser gefüllt; *5* Kompressionsstelle.

vorgebildeten Fachmannes. Insbesondere aber müßte auch festgestellt werden, unter welchen Bedingungen der Nutzeffekt der Pumpe am günstigsten ist.

Ergebnis. Es wird ein hydrodynamisches Prinzip experimentell nachgewiesen, das bisher in der Hydrodynamik offenbar unbekannt ist. Es handelt sich um eine Pumpwirkung, die auftritt, wenn Flüssigkeit in einem Leitungssystem verschiedenen Querschnitts auf der Seite des größeren Querschnitts einer impulsiv ausgelösten Druckschwankung periodisch unterworfen wird. Das Pumpprinzip beruht auf einem instationären Strömungszustand. Ventile sind nicht erforderlich.

Kreiskrankenhaus Peine. GERHART LIEBAU.

Eingegangen am 6. Mai 1954.

Elektrodenlose Leitfähigkeitsmessungen in Ampullen und Reagenzgläsern.

Die in neuerer Zeit mehrfach beschriebene elektrodenlose Leitfähigkeitsmessung läßt unter anderem auch die Untersuchung von Lösungen zu, welche sich in direkten Messungen nicht zugänglichen, nichtmetallischen Behältern befinden. Es wird damit möglich, in Ampullen, Bombenrohren, Kulturgläsern oder ähnlichem enthaltene Lösungen auf Änderungen ihrer Leitfähigkeit zu untersuchen. In unserem Institut wurde das Verfahren zur Verfolgung von Leitfähigkeitsänderungen wachsender Kulturen von Mikroorganismen angewandt, ohne daß die bei den klassischen Methoden gegebene Gefahr einer Infektion besteht.

Meßtechnisch war es bisher üblich, daß geeignete, sich an die Wandung anschmiegende Elektroden zur Aufnahme des Gefäßes vorgesehen wurden. Unvermeidliche Elektrodendeformationen und Änderungen der Übergangskapazität verursachen dabei nicht unerhebliche Fehler[1]).

In Abweichung hiervon arbeiteten wir so, daß das die Probe enthaltende Gefäß in eine geeignet dimensionierte Meßzelle, welche die Beläge einer kapazitiven Meßstrecke trägt, eingesetzt wird. Bekanntlich tritt nun bei allen elektrodenlosen Messungen in Reihenschaltung zur eigentlichen Meßstrecke C_0 und R (Fig. 1) eine weitere Kapazität C_r auf. Sie wird von den Belägen der Meßzelle und dem Meßgut einerseits und dem Wandungsmaterial von Meßzelle und Behälter andererseits gebildet und stellt den oberen Grenzwert der wirksamen Gesamtkapazität einer bestimmten Meßzelle dar. Im Interesse einer großen Empfindlichkeit einer derartigen Anordnung wird es erforderlich, die Kapazität C_r möglichst

groß zu machen. Das wurde bisher bei ähnlichen Arbeiten durch Überziehen der vorhandenen Meßelektroden durch dünne Isolierlackschichten zu erreichen versucht[2]).

Nach unseren Erfahrungen erscheint es jedoch weitaus besser, die andere Möglichkeit zur Vergrößerung von C_r ausnutzen, welche in einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten (DK) des Wandungsmaterials der Meßzelle besteht.

Die Hochfrequenztechnik hat in neuerer Zeit keramische Kondensatorbaustoffe abnorm hoher DK (sog. HDK's mit Werten bis $\varepsilon = 10000$) entwickelt[3]). Aus praktischen Gründen führten wir unsere Versuche jedoch mit Condensa F durch, da dieses Dielektrikum bei einer DK von 80 noch einen tragbaren Temperaturkoeffizienten der DK aufweist und in seinen dielektrischen Eigenschaften gut definiert ist. Orientierende Versuche mit Epsilan ($\varepsilon = 2000$ bis 4000) zeigten, daß nur unter Bedingungen extremer Temperaturkonstanz befriedigende Ergebnisse erwartet werden können.

Fig. 2 soll einen Begriff von der Form der zur Aufnahme von Ampullen, Reagenzgläsern und dergleichen bestimmten

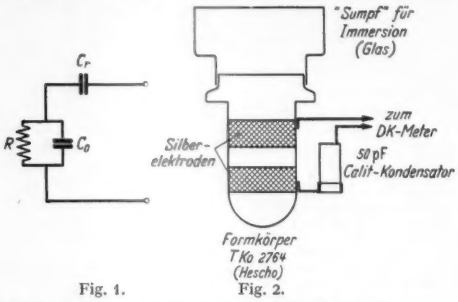


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitsmeßzelle.

Fig. 2. Keramik-Immersionsmeßzelle für Ampullen, Reagenzgläser usw.

Meßzelle geben. Wir konnten dabei vorteilhaft auf die unversilberten handelsüblichen Formkörper sogenannter Topfkondensatoren zurückgreifen, welche in verschiedenen Größen gefertigt werden. Die Probekörper wurden in entgegenkommender Weise von den Keramischen Werken Hermsdorf i. Thür. (Hescho) zur Verfügung gestellt.

Eine weitere erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit der Meßzelle gelang dadurch, daß der zwischen Innenwandung der Meßzelle und Probebehälter verbleibende Luftspalt mit bidestilliertem Wasser ausgefüllt wird. Dadurch werden infolge der Übereinstimmung der DK von Condensa F und Wasser die Verhältnisse eines homogenen Dielektrikums zwischen den Belägen der Meßzellen und dem Behälter geschaffen und alle Unsicherheiten hinsichtlich des Anschmiegens der Meßelektroden [siehe [1])] vermieden.

Durch Reihenschaltung eines 50 pF Calit-Kondensators wurde die Zelle an den Meßumfang des DK-Meters des Verfassers angepaßt[4]). Die dadurch erzielte geringe Empfindlichkeitseinbuße wird dabei vorteilhaft durch eine gewisse Temperaturkompensation (gegenläufiger Temperaturkoeffizient von Condensa F und Calit) erkauft. Da weiter die DK des Immersionswassers in die Messung eingeht, ist jedoch bei Messungen hoher Genauigkeit für gute Temperaturkonstanz zu sorgen. Da die beschriebene Meßzelle zur Zeit zur Untersuchung des Einflusses von Stoffwechselvorgängen von Mikroorganismen auf die Leitfähigkeit der Kulturlösung benutzt wird, erschien es zweckmäßig, das DK-Meter mit der Meßzelle und Probe in einen 60 Liter-Brutschrank zu bringen. Zur Registrierung auftretender Leitfähigkeitsänderungen wurde der Gitterstrom des Quarzoszillators auf einen Punktschreiber gegeben. Durch geeignete Gitterstromkompensation läßt sich für eine Papierbreite von 12 cm eine Leitfähigkeitsempfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ erzielen.

Aus dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie, Jena (Direktor: Prof. Dr. med. H. Knöll).

Eingegangen am 14. Mai 1954. F. Oehme.

[1]) Klutke, F.: ATM 176 (1950), T 98—99.
[2]) Reilly, Ch. N., u. W. H. McUrdy: Analyt. Chemistry 25, 86 (1953).
[3]) Rückert, H.: Funktechnik 6, 417, 446, 477 (1951).
[4]) Oehme, F.: Chemische Analysen durch Messung von Dielektrizitätskonstanten. Leipzig 1953. (Wissenschaftliche Schriftenreihe des VEB Laborchemie Apolda.)

Zur Frage der partiellen Diffusionskoeffizienten in metallischen Mischkristallen.

Die in einer früheren Mitteilung[1]) angegebenen Formeln, welche den Zusammenhang zwischen den partiellen Diffusionskoeffizienten einerseits und dem nach Matano ermittelten gemeinsamen andererseits darstellen, sind unzutreffend, da inzwischen ein Fehler festgestellt wurde[2]). Nach Richtigstellung führt der angewendete Weg der Berechnung wiederum zu den Gleichungen von Darken[3]), wobei sich ergibt, daß, unabhängig von der Ausgangskonzentration der Diffusionsproben, der Abstand Matano-Ebene–Schweißfläche mit dem Betrag der Wanderung der letzteren identisch ist. Dieser von Da Silva und Mehl[4]) experimentell gefundene Zusammenhang wird also auch theoretisch bestätigt. Ein großer Teil des Tatsachenmaterials steht jedoch im Widerspruch dazu, da in der Regel die direkt gemessene Wanderung erheblich kleiner ist als der aus der Konzentrations-Eindringkurve erhaltene Abstand Matano-Ebene–Schweißfläche. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz bedarf es weiterer Untersuchungen.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster.

Eingegangen am 7. Juli 1954. Th. Heumann.

[1]) Heumann, Th.: Naturwiss. 40, 164 (1953).
[2]) Ich danke C. Wagner und A. D. Le Claire für ihren diesbezüglichen Hinweis.
[3]) Darken, L. S.: Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 175, 184 (1948).
[4]) Da Silva, L. C. C., u. R. F. Mehl: J. Metals 3, 155 (1951).

Der Photoeffekt an dünnen Metallschichten.

In Fortsetzung früherer Experimente[1]) über den Photoeffekt an zerstäubten Bi-Schichten wurde die lichtelektrische Emission an dünnen, auf Glas aufgedampften Cd-, Te- und Bi-Schichten und an dünnen, auf Glas zerstäubten Sn-Schichten untersucht. Während der Messungen konnte ein elektrischer Strom (Gleichstrom oder Wechselstrom) durch die Schichten geschickt werden.

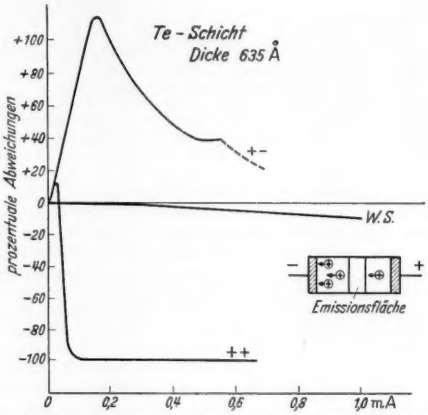


Fig. 1. Änderung des Photostroms an einer dünnen Te-Schicht in Abhängigkeit von der Stärke des durch die Schicht fließenden Gleichstroms.

Die Resultate an Te-Schichten sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Der Nullpunkt auf der vertikalen Achse gibt die Größe des Photostromes für den Fall, daß kein elektrischer Strom durch die Schicht fließt. Wird ein elektrischer Strom durch die Schicht geschickt, dann variiert der Photostrom bei gewissen Metallen. Die prozentuale Veränderung des Photostromes ist auf der Ordinate aufgetragen; eine Zunahme des Photostromes in positiver Richtung, eine Abnahme in negativer Richtung. Während Sn ungefähr denselben Kurvenverlauf zeigt wie zerstäubtes Bi[1]), zeigt Cd keine Veränderung in der Photoemission, wenn ein elektrischer Strom durch diese Schicht fließt, d. h. die Kurve für Cd läuft parallel mit der Abszissenachse.

Wird das periodische System von Hume-Rothery[2]) herangezogen, dann zeigt sich, daß die Elemente, die nach meinen Versuchen eine Veränderung der Photoemission mit Größe und Richtung des Stromes durch die Schicht aufweisen, in die Gruppe III fallen (Bi, Te usw.). Cd, das eine metallische Struktur hat und nicht in die Gruppe III fällt, zeigt den

Effekt nicht. Graues Sn fällt in die Gruppe III, während andere Formen von Sn Metallstruktur (Gruppe II) haben[3]). In der Gruppe III haben die Elemente C, Si, Ge und graues Sn Diamantstruktur mit kovalenten Banden[4]). Schwarzer P, As, Sb und Bi haben Schichtenstruktur mit kovalenten Banden in den Schichten, aber zwischen den Schichten ist die Bindung metallisch[4]). S, Se und Te haben Spiralstruktur mit kovalenten Banden allein[4]). Es ist auffallend, daß es die Elemente dieser Gruppe sind, die nach Moss[6]) Photoleitfähigkeit zeigen.

Es ist weiter bekannt, daß für das elektrische Leitvermögen dieser Elemente Elektronen und positive „Löcher" verantwortlich zu machen sind. Die Löcher entstehen bei Lichtbestrahlung oder durch Erhöhung der thermischen Energie durch Entfernung von Elektronen aus den kovalenten Banden[2]),[6]). Der HALL-Koeffizient ist ein Maßstab für das relative Verhältnis von Elektronen zu positiven Löchern.

Im Lichte dieser Betrachtungen können die erhaltenen Resultate folgendermaßen erklärt werden. Das finale Stadium der Photoemission wird hervorgerufen durch Elektronen im Leitungsenergieband. In Elementen mit Metallstruktur wird die Zahl der Leitungselektronen je Kubikzentimeter nicht durch den elektrischen Strom durch die Schichten beeinflußt, der Photostrom bleibt unverändert. Bei Te sind für das Leitvermögen hauptsächlich die positiven Löcher verantwortlich[5]). Ein (+ —)-Zeichen (Richtung des Gleichstromes) in der Figur bedeutet, daß die Konzentration von positiven Löchern in der Fläche der Schicht, bei der Photoemission stattfindet, abnimmt und daß diese nach dem Ende der Schicht nahe an die negative Elektrode für die Stromführung verschoben werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die in dem Leitungsenergieband durch eingestrahlte Energie gebildeten Elektronen von einem positiven Loch eingefangen werden können, hat dadurch abgenommen; der Photostrom nimmt zu. Wird die Richtung des elektrischen Stromes geändert (— +), dann nimmt die Konzentration der positiven Löcher nahe der Emissionsfläche zu — sie bewegen in entgegengesetzter Richtung durch die Emissionsfläche —, und die Photoemission nimmt ab. Bei höheren Strömen muß ein Temperatureffekt berücksichtigt werden. Die Konzentration der positiven Löcher wie auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Leitungselektron durch thermische Bewegungen des Kristallgitters eingefangen wird, verändern sich. Die Veränderung der Konzentration der positiven Löcher hängt von der Beweglichkeit der Löcher in dem elektrischen Felde ab, und deshalb wird bei kleinen Wechselströmen (WS) auch keine Veränderung in der lichtelektrischen Emission beobachtet. Bei höheren Wechselströmen wird der Temperatureffekt begünstigt.

Bei Bi ist die Elektronenleitfähigkeit größer als die positive Löcherleitung, und der beobachtete Effekt ist kleiner. Die Sn-Schichten bestehen wahrscheinlich aus einem Gemisch von grauem Sn und metallischem Sn, die dann notwendig ein Resultat liefern müssen, das dem der Bi-Schichten ähnlich ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Pretoria, Herrn Professor Dr. VERLEGER, sage ich meinen Dank für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für seine stete Förderung.

Physikalisches Institut der Universität Pretoria, Süd-Afrika.

D. J. FOURIE.

Eingegangen am 1. Juni 1954.

[1]) FOURIE, D. J.: Phys. Rev. **91**, 803 (1953).
[2]) SCHOCKLEY, W.: Electrons and Holes. New York 1950.
[3]) BUSCH, G., u. J. WIELAND: Helv. phys. Acta **96**, 697 (1953).
[4]) BARRETT, C. S.: Structure of Metals. London 1952.
[5]) Moss, T. S.: Photoconductivity in the Elements. London 1952.
[6]) MOTT, N. F., and R. W. GURNEY: Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford 1948.

Zur Deutung der Elektronenemission von Metallen und Nichtmetallen nach mechanischer Bearbeitung und Bestrahlung.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist das Auftreten einer Elektronenemission an vielen Metallen und Nichtmetallen nach einer mechanischen Bearbeitung und nach Bestrahlung mit Röntgen-, U.V.- oder sichtbarem Licht oder mit Korpuskularstrahlen sowie nach einer Glimmentladung sichergestellt worden. Nach derselben Vorbehandlung konnte auch ein induzierter Photoeffekt sowie eine verstärkte Emission bei nur mäßig erhöhten Temperaturen festgestellt werden. Die Deutung dieser Erscheinungen ist bisher noch umstritten; HAXEL, HOUTERMANS und SEEGER[1]) nehmen an, daß eine Chemosorption an der Metalloberfläche die Energie für den Elektronenaustritt liefert, während nach KRAMER[2]) die notwendige Energie aus Rekristallisations- und Erholungsvorgängen stammt. Beide Deutungen beziehen sich im wesentlichen auf die Erscheinungen der Exoelektronenemission an Metallen und ihre Temperaturabhängigkeit, während die Erklärung des induzierten Photoeffektes zusätzliche Annahmen verlangen würde, sollte sie in dieses Bild passen.

Nun kann man aber die Erscheinungen auch in einer ganz anderen Weise deuten, wobei sich für das Gesamtgebiet, einschließlich der Photoemission, ein einheitliches Bild ergibt. Während die oben skizzierten Theorien annehmen, daß die austretenden Elektronen zum Austritt einen relativ großen Energiebetrag benötigen, und sich darum bemühen, die Herkunft dieses Energiebetrages zu klären, ist die Grundannahme der hier zu besprechenden Deutung, daß die emittierten Elektronen aus so hoch gelegenen Energiezuständen stammen, daß schon geringe Energiebeträge ihren Austritt ermöglichen. Die sog. „Exoelektronen" werden dann nicht durch exotherme Prozesse zum Austritt veranlaßt, sondern kommen dadurch zustande, daß z. B. bei der mechanischen Bearbeitung so hoch gelegene Bindungszustände für die Elektronen entstehen, daß schon bei Raumtemperatur die thermische Energie zur Elektronenbefreiung ausreicht. Es sei zunächst dahingestellt, ob es sich dabei um Oberflächenzustände des durch die Bearbeitung gestörten Gitters handelt, oder ob diese Zustände den gestörten Oberflächenverbindungen, bei Metallen z. B. einer Oxydschicht, zuzuordnen sind. Da bei vielen polaren Kristallen die tiefsten Niveaus des Leitfähigkeitsbandes sehr hoch liegen, d. h. die äußere Austrittsarbeit sehr klein ist, kann dort die Elektronenbefreiung eventuell auch in zwei Stufen vor sich gehen, indem zunächst die Elektronen aus hochgelegenen Haftstellen ins Leitfähigkeitsband und erst von dort nach außen treten.

Dieses einfache Modell gibt die meisten der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse zunächst qualitativ richtig wieder. Nach Bearbeitung von Metallen und Nichtmetallen kann eine Elektronenemission nur dann auftreten, wenn hinreichend hoch gelegene besetzte Energieniveaus geschaffen wurden. Mit steigender Temperatur können in zunehmendem Maße auch aus tieferliegenden Niveaus Elektronen befreit werden. Eine „Exoelektronen"-Emission kann nur dann auftreten, wenn das erste Maximum hinreichend nahe bei Zimmertemperatur liegt. Es ist auch ohne weiteres verständlich, daß eine zweite Erwärmung einer vorher ausgeheizten Probe keine Emission mehr ergibt: die Terme sind geleert. Eine Bestrahlung mit hinreichend kurzwelligem Licht führt zu erneuter Besetzung der Niveaus: beim Ausheizen erhält man wieder eine der ursprünglichen analoge Emission. Dies läßt sich solange wiederholen, bis durch Erholungsvorgänge die den Energieniveaus zugeordneten Fehlstellen des Gitters zurückgebildet sind. Man hat also zwei Abklingzeiten zu unterscheiden: 1. die durch Entleerung der Niveaus bedingte, 2. die durch Rückbildung der den Niveaus zugeordneten Fehlstellen hervorgerufene[3]). — An diesem Beispiel wird der Unterschied der hier gegebenen Deutung gegenüber den oben skizzierten Theorien besonders deutlich: Nach diesen entsprechen die Maxima der Aufheizkurven den Aktivierungsenergien für die Erholungs- bzw. Chemosorptionsvorgänge, die dann ihrerseits die Energie für den Elektronenaustritt liefern; hier dagegen geben sie direkt ein Maß für die Ablösearbeit der Elektronen und damit ein Bild über die energetische Lage der entsprechenden Niveaus.

Das Zustandekommen des induzierten Photoeffektes ist so zu verstehen, daß die Befreiung der Elektronen aus ihren hochgelegenen Energieniveaus durch die Lichtquanten erfolgt.

Wenn die hier skizzierte Deutung für die Elektronenemission an bestrahlten und mechanisch bearbeiteten Kristallen und Metallen, die ganz in der Richtung der von KRAMER wiederholt unterstrichenen Parallele zur Lumineszenz[4]) liegt, zutrifft, so wird die Anwendung der von KRAMER begründeten Untersuchungsmethodik wertvolle Aufschlüsse über die Elektronenbindung an Kristalloberflächen, Erholungserscheinungen und ähnliche Probleme bieten können.

Farbenfabrik Bayer AG., Leverkusen.

H. NASSENSTEIN.

Eingegangen am 24. Juni 1954.

[1]) HAXEL, O., F. H. HOUTERMANS u. K. SEEGER: Z. Physik **130**, 109 (1950).
[2]) Siehe z. B. KRAMER, J.: Der metallische Zustand. Göttingen 1950.
[3]) Siehe z. B. KRAMER, J.: Z. Physik **129**, 40 (1951).
[4]) KRAMER, J.: Naturwiss. **41**, 160 (1954).

Eine röntgenographische Methode zur Bestimmung der Verteilungskurve der Gitterkonstanten und der Verteilungskurve der Gitterorientierungen an derselben Stelle einer Einkristallprobe.

Wir stellen uns vor, daß ein Realkristall aus einzelnen mehr oder weniger großen Bereichen zusammengesetzt ist, die sich sowohl bezüglich der Orientierung als auch bezüglich der

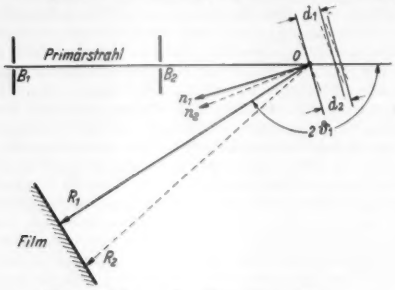


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Gitterkonstanten um kleine Beträge unterscheiden. Diese Vorstellung ist für den Grenzfall angemessen, wo diese einzelnen Bereiche, für sich betrachtet, bezüglich Orientierung und

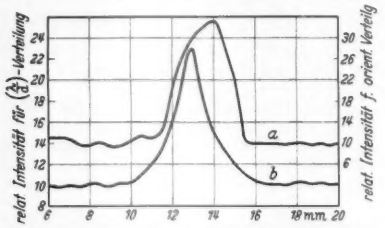


Fig. 2. *a* Orientierungsverteilung; *b* Verteilungskurve von λ/d für eine Dolomitprobe.

Gitterkonstante vollkommen sind und also scharfe Grenzflächen existieren. Sie paßt nicht mehr für den anderen Grenzfall, wo irgendwelche Verzerrungen des Gitters vorliegen und

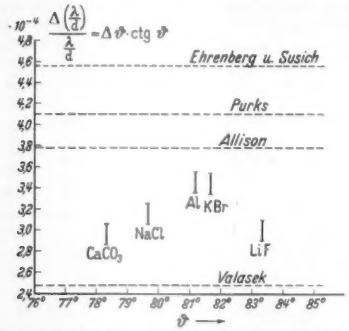


Fig. 3. Relative Schwankung von λ/d in Abhängigkeit von ϑ für verschiedene Kristalle. Die vertikalen Striche geben die Fehlergrenze an. Zum Vergleich sind die von anderen Autoren gemessenen Werte der natürlichen Linienbreite $\Delta\lambda/\lambda$ eingezeichnet.

Netzebenenabstände und Netzebenennormalen kontinuierlich um einen Mittelwert schwanken. Während Verfahren zur Ermittlung der Orientierungsmannigfaltigkeit allein bekannt und ausgearbeitet sind [z. B. GUINIER[1])] und auch solche zur Bestimmung der Mannigfaltigkeit der Gitterkonstanten (das DEBYE-SCHERRER-Verfahren, die Drehkristallmethode), schien es uns zur Beschreibung der Realstruktur wünschenswert zu sein, ein Verfahren zu entwickeln, das beide Mannigfaltigkeiten für dieselbe Stelle der untersuchten Probe liefert. Fig. 1 zeigt schematisch den Strahlengang für einen monochromatischen Röntgenstrahl. Die zu R_1 gehörende Ablenkung $2\vartheta_1$ entspricht der Reflexion an der Netzebenenschar mit der Normalen $\mathfrak{n}_1$ und der Gitterkonstanten d_1. Die Gitterkonstantenmannigfaltigkeit erhält man durch Drehung der Probe um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene durch O. Jeder Punkt des Films entspricht unabhängig von der Orientierung der Netzebene einer bestimmten Gitterkonstanten. Die Mannigfaltigkeit der Orientierungen wird auf dem Film aufgezeichnet, wenn man mit der Probe automatisch auch den Film um die gleiche Achse schwenkt, jedoch um den doppelten Winkel. Dann treffen eine bestimmte Stelle des Films die Strahlen, die von Netzebenen derselben Orientierung reflektiert worden sind, unabhängig von deren Netzebenenabstand.

Fig. 2 enthält die Verteilungskurve der Orientierungen und der Gitterkonstanten für eine Dolomit-Probe.

Fig. 3 zeigt die Auswertung der Gitterkonstantenverteilungskurve für einige Kristalle, ermittelt mit Cu-K_{α_1}. Es sind die Halbwertsbreiten mit Fehlergrenzen eingezeichnet, die sich nach der Anbringung der durch die endliche Breite des Beleuchtungsspaltes B_1 und des Aperturspaltes B_2 erforderlichen Korrektion ergeben, nach dem von KOCHENDÖRFER[2]) angegebenen Verfahren. Nach Differentiation der BRAGGschen Gleichung $2d \cdot \sin\vartheta = \lambda$ erhält man für die Schwankung des Glanzwinkels $\Delta\vartheta$, wenn λ/d um den Betrag $\Delta(\lambda/d)$ schwankt $\Delta\vartheta = \mathrm{tg}\,\vartheta \frac{\Delta(\lambda/d)}{(\lambda/d)}$. $\Delta(\lambda/d)$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, die sich grundsätzlich nicht trennen lassen, aus der Schwankung von λ (natürliche Linienbreite) und aus der Schwankung von d.

Wäre keine Schwankung von d vorhanden, so müßte $\Delta\vartheta \cdot \mathrm{ctg}\,\vartheta$ für alle Kristalle gleich und durch die natürliche Linienbreite bestimmt sein. Nach Fig. 3 ist dies nicht der Fall. Die Angaben in der Literatur über die natürliche Linienbreite schwanken sehr stark.

In der Figur sind die von EHRENBERG und SUSICH[3]), von PURKS[4]), von ALLISON[5]) und von VALASEK[6]) gemessenen Werte eingezeichnet. Die von EHRENBERG und SUSICH, von PURKS und von ALLISON angegebenen Werte sind, verglichen mit unseren Messungen, offensichtlich zu hoch.

Physikalisches Institut der Universität Münster i. Westf.

E. KAPPLER und R. MOCK.

Eingegangen am 8. Mai 1954.

[1]) GUINIER, A., u. J. TENNEVIN: Acta crystallogr. **1**, 188 (1948).
[2]) KOCHENDÖRFER, A.: Z. Kristallogr. **105**, 393, 438 (1944).
[3]) EHRENBERG, W., u. G. v. SUSICH: Z. Physik **42**, 823 (1927).
[4]) PURKS, H.: Phys. Rev. **31**, 931 (1928).
[5]) ALLISON, S. K.: Phys. Rev. **44**, 63 (1933).
[6]) VALASEK, J.: Phys. Rev. **36**, 1523 (1930).

Röntgenographische Studie zur Erholung von plastisch verformten Aluminium-Einkristallen.

Verfasser[1]) haben eine Methode entwickelt, um an derselben Stelle einer Probe photographisch sowohl die Verteilungskurve der Gitterkonstanten (bzw. von λ/d, λ = Wellenlänge,

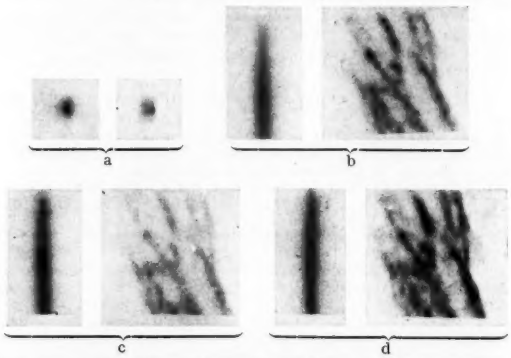


Fig. 1 a—d. Gitterkonstantenverteilung (links) und Orientierungsverteilung (rechts) am unverformten Kristall (a), nach Biegung (b), nach Temperung bei 150° (c) und nach Temperung bei 650° (d).

d = Gitterkonstante) als auch die Verteilungskurve der verschiedenen, in dem angestrahlten Bereich vorhandenen Netzebenenorientierungen zu ermitteln. Die Methode wird angewandt auf plastisch gedehnte und plastisch gebogene Al-Einkristalle, die nach der Verformung bei verschiedenen Temperaturen (von 150 bis 650° C in Abständen von 100° C) jeweils 2 Std getempert worden waren. Fig. 1 enthält jeweils den

Reflex der Gitterkonstantenverteilung und der Orientierungsverteilung für einen unverformten Kristall (a), für einen Kristall nach der Verformung (b), für dieselbe Stelle nach Temperung bei 150° C (c) und nach Temperung dei 650° C (d). Nach der Verformung tritt eine sehr starke Aufspaltung in verschiedene Netzebenenorientierungen auf. Wie die Photometerkurven zeigen, tritt aber auch eine merkliche Verbreiterung der Gitterkonstantenverteilungskurve auf (etwa 40 bis 80% der Halbwertsbreite im unverformten Zustand). Während durch die Temperung sich in der Orientierungsverteilung wenig ändert [bei Temperaturen oberhalb 450° C beobachtet man Polygonisation, GUINIER[2])], nimmt die Halbwertsbreite der Gitterkonstantenverteilung mit steigender Temperatur in charakteristischer Weise ab (Fig. 2). Es ist damit gezeigt,

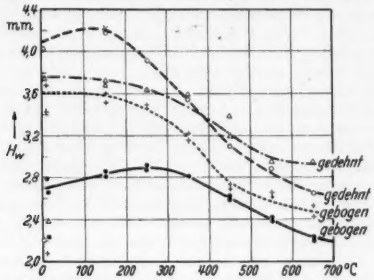


Fig. 2. Halbwertsbreite (H_w) der Gitterkonstantenverteilungskurve als Funktion der Temperatur. (2stündige Temperung.)

daß Erholungsvorgänge auch röntgenographisch sich bemerkbar machen, und zwar in der Änderung der Breite monochromatischer Einkristallreflexe.

Physikalisches Institut der Universität Münster i. Westf.

E. KAPPLER und R. MOCK.

Eingegangen am 8. Mai 1954.

[1]) KAPPLER, E., u. R. MOCK: Naturwiss. **41**, 330 (1954).
[2]) GUINIER, A., u. J. TENNEVIN: Acta crystallogr. **1**, 188 (1948).

Zur Röntgenverfärbung sensibilisierter Alkalihalogenidkristalle.

In einer vorhergehenden Veröffentlichung haben MARTIENSSEN und PICK[1]) die Verfärbung sensibilisierter Kaliumbromidkristalle bei Durchstrahlung mit Röntgenlicht untersucht. Als Sensibilisator dient ein Zusatz von Kaliumhydrid in einem Gehalt zwischen 10^{-4} und 10^{-5}. Die Konzentration des Kaliumhydrid [U] wird aus der Höhe der Hydridabsorptionsbande (U-Bande) bestimmt; die Konzentration der Farbzentren [F] aus der Höhe der F-Bande. Bei der Durchstrahlung mit Röntgenlicht werden U-Zentren in F-Zentren umgewandelt.

Im oberen Teilbild der Fig. 1 ist ein Teil der Messungen noch einmal dargestellt worden. Die Kristalle wurden bei 20°C mit Röntgenlicht durchstrahlt. Man erhält eine „Verfärbungskurve", die sich fast im ganzen Meßbereich durch die Funktion

$$\frac{[F]}{[U_0]} = \frac{1}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{\varepsilon}{E_0}\frac{W}{[U_0]}\right) \qquad (1)$$

darstellen läßt. Darin ist W die räumliche Dichte der seit Beginn der Durchstrahlung absorbierten Röntgenenergie, $[U_0]$ die Konzentration des Kaliumhydrids zu Beginn der Durchstrahlung; die Zahl ε und eine Energie E_0 sind freie Konstanten, mit deren Hilfe die logarithmische Funktion Gl. (1) an die Verfärbungskurve angepaßt werden kann. Die Anpassung gelingt besonders gut im Bereich $[F]/[U_0] < 0{,}7$; für sehr große Abszissenwerte wird die Darstellung durch Gl. (1) sinnlos, da die logarithmische Funktion dann gegen ∞ strebt, während die wirkliche Reaktion — Umwandlung von U-Zentren in F-Zentren — höchstens zum Grenzwert $[F]/[U_0] = 1$ führen kann. Die Bestimmung der beiden Konstanten aus der gemessenen Verfärbungskurve liefert die Werte[2]) $E_0 = 41 \pm 6$ eV und $\varepsilon = 4{,}4 \pm 0{,}3$.

Die gleichen Messungen wurden jetzt auch an KCl-Kristallen durchgeführt. Das Ergebnis zeigt das untere Teilbild der Fig. 1. Auch hier liefern vier Meßreihen an vier Kristallen mit verschiedener Hydridkonzentration $[U_0]$ wieder einen übereinstimmenden Kurvenverlauf. Eine Darstellung durch die Funktion Gl. (1) führt zu den beiden Konstanten $E_0 = 26$ eV und $\varepsilon = 6{,}7$.

Von besonderem Interesse erscheint die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Fig. 2 gibt dazu einige vorläufige Messungen an KBr. Man erkennt, daß alle drei Meßreihen mit der gleichen Anfangssteigung beginnen. Je höher jedoch die Temperatur, um so rascher verlangsamt sich die Reaktion und nähert sich einer Sättigung. Auch hier führt der Versuch,

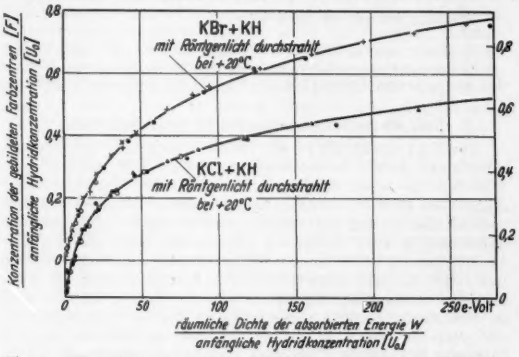


Fig. 1. Mit Kaliumhydrid sensibilisierte Kaliumbromidkristalle (obere Kurve, linke Ordinatenachse) und Kaliumchloridkristalle (untere Kurve, rechte Ordinatenachse) werden bei + 20° C mit Röntgenlicht durchstrahlt. Es werden Farbzentren gebildet und U-Zentren abgebaut. Aufgetragen ist der Bruchteil der in F-Zentren verwandelten U-Zentren in Abhängigkeit von dem auf ein einzelnes U-Zentrum entfallenden Anteil der seit Beginn der Durchstrahlung absorbierten Röntgenenergie. Oben vier Meßreihen mit anfänglichen Hydridkonzentrationen $[U_0]$ von $2{,}0 \cdot 10^{17}$; $3{,}6 \cdot 10^{17}$; $8{,}3 \cdot 10^{17}$ und $24{,}8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Unten vier Meßreihen mit $[U_0] = 2{,}0 \cdot 10^{17}$; $2{,}1 \cdot 10^{17}$; $2{,}6 \cdot 10^{17}$ und $5{,}8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Ausgezogene Kurven nach Gl. (1) berechnet.

die Meßreihen durch Gl. (1) darzustellen, zu einem befriedigendem Ergebnis. Die gefundenen Werte für die Konstanten E_0 und ε sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nach Gl. (1) ist E_0 die reziproke Anfangssteigung der Verfärbungskurven und somit *die* Energie, die dem Kristall

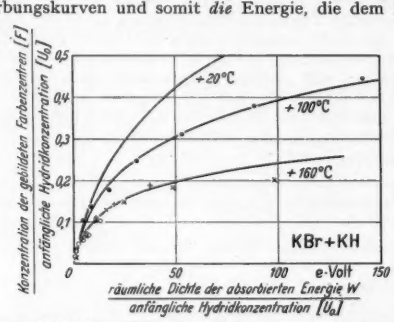


Fig. 2. Hydridhaltige Kaliumbromidkristalle werden bei drei verschiedenen Temperaturen (+20°, +100° und +160° C) mit Röntgenlicht durchstrahlt. Die +20° C-Kurve ist aus Fig. 1 übertragen, die Meßpunkte sind hier der Übersichtlichkeit halber fortgelassen. Die Darstellung ist die gleiche wie in Fig. 1. Die anfängliche Hydridkonzentration $[U_0]$ beträgt bei der +100° C-Reihe $3{,}3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}; bei den drei +160° C-Reihen $8{,}7 \cdot 10^{17}$; $12{,}5 \cdot 10^{17}$ und $25{,}3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} Die Bestrahlungsstärke des Röntgenlichtes beträgt bei allen hier wiedergegebenen Messungen $b = 2 \cdot 10^{-4}$ W · cm^{-2} (gemessen mit einer Thermosäule). Die ausgezogenen Kurven sind wieder nach Gl. (1) und Tabelle 1 berechnet.

zu Beginn der Reaktion zur Bildung *eines* Farbzentrums zur Verfügung gestellt werden muß. Sie erweist sich hier im Bereich zwischen +20 und + 160° C als temperaturunabhängig. Die Abhängigkeit E_0 vom Kristallmaterial sagt offenbar etwas aus über die Art der Energieaufteilung bei der Absorption des Röntgenlichtes in verschiedenen Kristallen.

Tabelle 1.

	KBr +20° C	KBr +100° C	KBr +160° C	KCl +20°
E_0	41	41	41	26 eV
ε	4,4	7,6	15	6,7

Die Konstante ε dagegen ist ein Maß dafür, wie schnell die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umwandlung $U \rightarrow F$ abnimmt; sie wird durch die Reaktionskinetik bestimmt und zeigt demnach eine starke Abhängigkeit von der Temperatur.

Göttingen, I. Physikalisches Institut.

W. MARTIENSSEN und H. METTE.

Eingegangen am 30. April 1954.

[1]) MARTIENSSEN, W., u. H. PICK: Z. Physik **135**, 309 (1953).

[2]) Infolge einer anderen Art der Auswertung sind wir in [1]) zu den etwas abweichenden Werten $E_0 = 35$ eV und $\varepsilon = 4{,}6$ gelangt.

Über die Isotopieverschiebung im Nd II-Spektrum.

Im Nd I-Spektrum ist an vielen Linien eine Isotopieverschiebung (Is.V.) beobachtet worden[1]). Die relative Isotopenlage in diesen Linien ist innerhalb der Meßfehler konstant. Sie stimmt, wenn man auf gleiche Neutronenzahlen bezieht, nahezu mit der relativen Isotopenlage im Sm überein. Insbesondere tritt in beiden Elementen beim Einbau des 45. Neutronenpaares ein charakteristischer „Sprung" in der Is.V. auf, der von BRIX und KOPFERMANN[2]) durch die verschieden starke Deformation der beiden Kerne mit 88 und 90 Neutronen erklärt wurde. Wegen der Übereinstimmung der relativen Isotopenlagen in Nd und Sm erschien es von Interesse festzustellen, ob auch das Verhältnis der Absolutwerte der experimentellen Isotopieverschiebungskonstanten[3]) (Is.V.K.) C_{exp} zu den für die homogen geladene Kugel berechneten theoretischen Is.V.K. C_{th} für gleiche Neutronenzahlen übereinstimmt.

Aus den Nd I-Linien, die eine Is.V. besitzen, läßt sich die experimentelle Is.V.K. nicht ermitteln, da das Nd I-Spektrum noch nicht hinreichend in ein Termschema eingeordnet ist. Wir haben deshalb das wesentlich besser analysierte Nd II-Spektrum[4]), dessen Is.V. bisher nicht untersucht worden ist, zwischen 3900 und 5800 Å mit einem FABRY-PEROT-Interferometer photographiert.

Aus den beobachteten Is.V. in den Linien, die zwischen tiefliegenden geraden Termen der Konfiguration $4f^4 6s$ und $4f^4 5d$ und ungeraden, zum Teil zu $4f^4 6p$ gehörenden Termen kombinieren, kann man schließen, daß die Terme der Konfiguration $4f^4 6p$ teilweise stark gestört sind. Störpartner sind vermutlich Terme der Konfiguration $4f^3 5d 6s$. Das Vorzeichen der Is.V. entspricht stets dem beim Kernvolumeneffekt zu erwartenden. Aus der Is.V. der Linie $\lambda = 4012{,}250$ Å, die zwischen mit größter Wahrscheinlichkeit ungestörten Termen kombiniert, ergeben sich folgende vorläufige Werte für die experimentelle Is.V.K. (in $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$) des Nd und die Verhältnisse C_{exp}/C_{th} (C_{th} mit Kernradius $R_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13} \times A^{\frac{1}{3}}$ cm berechnet):

	Neutronenzahl	82—84	84—86	86—88	88—90	90—92
Nd	Massenzahl	142—144	144—146	146—148	148—150	
	C_{exp}	186	168	197	279	
	C_{exp}/C_{th}	1,45	1,32	1,56	2,23	
Sm	Massenzahl		146—148	148—150	150—152	152—154
	C_{exp}		(190)[5])	216	317	172
	C_{exp}/C_{th}		(1,30)	1,48	$2{,}16_5$	1,18

In der Tabelle sind zum Vergleich die entsprechenden Werte[2]),[3]) des Sm eingetragen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die zu gleichen Neutronenzahlen gehörenden Werte von C_{exp}/C_{th} für Nd und Sm überein.

Herrn Prof. Dr. H. KOPFERMANN danken wir für sein stetes förderndes Interesse an dieser Untersuchung, die noch weiter fortgeführt wird.

I. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg.

GERHARD NÖLDEKE und ANDREAS STEUDEL.

Eingegangen am 28. Juni 1954.

[1]) NÖLDEKE, G., u. A. STEUDEL: Z. Physik **137**, 632 (1954). — KLINKENBERG, P. F. A.: Physica **11**, 327 (1945).

[2]) BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Z. Physik **126**, 344 (1949).

[3]) BRIX, P., u. H. KOPFERMANN: Festschrift Akad. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1951, S. 17.

[4]) ALBERTSON, W. E., G. R. HARRISON u. J. R. MCNALLY, jr.: Physical Rev. **61**, 167 (1942).

[5]) Dieser Wert wurde aus der halben Is.V. zwischen den Isotopen Sm 144 und 148 berechnet. Er stellt also den Mittelwert aus den Is.V.K. der Isotopenpaare 144 bis 146 und 146 bis 148 dar. (Das Isotop Sm 146 kommt in der Natur nicht vor.)

Über einen hochaktiven Nickel-Hydrierkontakt *).

In früheren Mitteilungen waren Nickel-Magnesiumoxyd-Mischkatalysatoren beschrieben worden, die durch Zersetzung von Mischkristallen aus Nickelformiat und Magnesiumformiat im Wasserstoffstrom entstanden. Sie waren etwas aktiver als Raney-Nickel. Als noch höher erwies sich nun die Wirksamkeit von Kontakten, die durch Zersetzung von Mischkristallen aus Nickeloxalat und Magnesiumoxalat hergestellt wurden. Eine Lösung von 25 g Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ und 225 g Magnesiumnitrat $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 600 cm³ Wasser wurde bei 50° mit einer Lösung von 122 g Oxalsäure $\cdot\, 2\,H_2O$ in 500 cm³ Wasser zersetzt. Die ausgefallenen Mischkristalle enthielten 23,9 Mol-% Nickeloxalat und 76,1 Mol-% Magnesiumoxalat. Nach vierstündigem Erhitzen auf 350° im Wasserstoffstrom blieb ein schwarzes, stark pyrophores Pulver zurück, das neben metallischem Nickel fast unzersetztes Magnesiumoxalat enthielt (gelöst in verdünnter Schwefelsäure und mit 0,1 n-Kaliumpermanganat titriert).

Eine eingewogene Menge des Katalysators, enthaltend 100 mg Nickel, hydrierte 5 cm³ Cyclohexen in 35 cm³ Benzol bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in 15 min. Mit der gleichen Menge Raney-Nickel benötigt man etwa die fünffache Zeit. Der hier beschriebene Nickelkontakt dürfte somit der aktivste sein, der bisher dargestellt worden ist.

Die Überlegenheit des Mischoxalatkontaktes gegenüber den Mischformiatkontakten beruht vielleicht darauf, daß das unzersetzte Magnesiumoxalat ein starres Skelett bildet und die Rekristallisation des Nickels vollständiger verhindert als das Magnesiumoxyd in den früher beschriebenen Kontakten.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt später an anderer Stelle.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Katalyse-Forschung, Rostock.

W. LANGENBECK, H. DREYER und D. NEHRING.

Eingegangen am 7. Juli 1954.

*) 3. Mitt. Über Mischsalzkontakte. — 1. Mitt. LANGENBECK, W., u. A. GILLER: Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953). — 2. Mitt. LANGENBECK, W., u. H. DREYER: Chem. Techn. (im Druck).

Die mikromaßanalytische Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen.

Das Bedürfnis nach einer maßanalytischen Schnellbestimmungsmethode für Schwefel im Rahmen der organischen Mikroelementaranalyse unter Benutzung der üblichen oxydativen Aufschlußverfahren und anschließender Fällung des Schwefels als Bariumsulfat veranlaßten uns, die Brauchbarkeit der Titration des Bariums mit Hilfe von Titriplex zu untersuchen. Barium ebenso wie Strontium und Calcium können mit Titriplex III[1]) maßanalytisch unter Verwendung von Eriochromschwarz T[2]) bestimmt werden. Um nach den vorliegenden Untersuchungen[3]) überhaupt einen Umschlag des Indikators am Äquivalenzpunkt zu erreichen, ist die Anwendung von Magnesiumkomplexonat[4]) — im allgemeinen als Lösung verwandt — erforderlich, weil zwar der Komplex Mg-Eriochromschwarz, nicht aber Ba-Eriochromschwarz einen Indikatorumschlag von rot nach blau gibt. Bei Zusatz von Magnesiumkomplexonat geht nun folgende Reaktion vor sich: [Ba-Erio] + [Mg-Komplexonat] → [Ba-Komplexonat] + [Mg-Erio]. Bei dieser Arbeitsweise ist der Umschlag schleppend und unsicher.

Als Verbesserung wurde Phthaleinkomplexon als Indikator für die Titration von Barium, Strontium und Calcium von ANDEREGG, FLASCHKA, SALLMANN und SCHWARZENBACH[5]) vorgeschlagen, wobei es zur Untersuchung der Eigenfärbung des verwendeten Indikators unbedingt erforderlich ist, in 30 bis 50%iger alkoholischer Lösung zu arbeiten. Zur Erzielung der erforderlichen Genauigkeit ist es in den meisten Fällen nötig, zunächst einen Überschuß an eingestellter Titriplex-Lösung hinzuzufügen und diesen Überschuß mit eingestellter $BaCl_2$-Lösung zurückzunehmen. Eine Anwendung dieser Arbeitsweise zur Bestimmung von Sulfaten wird von diesen Autoren kurz angegeben.

Es gelang uns nun, die Schwierigkeiten der Titration von Barium (Strontium und Calcium) zu beheben und unter Verwendung von festem Zinkkomplexonat[6]) eine einfache maßanalytische Bestimmungsmöglichkeit zu finden. Entscheidend ist hierbei die Qualität des Zinkkomplexonates, das wir mit guter Ausbeute in fester Form formelrein herstellen konnten[7]). Das Zink wird aus dem Komplex durch Barium verdrängt und der dadurch gebildete Komplex [Zn-Eriochromschwarz] seinerseits mit Titriplex titriert. Dabei ist der Umschlag von

weinrot nach reinblau sehr scharf und erfolgt auf einen Tropfen einer m/100 Maßlösung genau.

Arbeitsvorschrift. Die zu bestimmende Lösung — enthaltend 0,01 bis 5 mg S als Sulfat in 10 bis 100 ml Wasser — wird in der Kälte mit einem gemessenen Überschuß an eingestellter 0,01 m $BaCl_2$-Lösung versetzt, kurz zum Sieden erhitzt und mit 5 Tropfen 25%iger HCl angesäuert. Nach dem Abkühlen auf 40 bis 60° fügt man, ohne das ausgefallene $BaSO_4$ zu entfernen, nacheinander pro 100 ml Lösung etwa 1 g festes NH_4Cl, 10 bis 20 ml konzentriertes NH_3 und Indikator zu. Nach Zusatz einer Spatelspitze Zinkkomplexonates titriert man in der noch warmen Lösung das nicht umgesetzte $BaCl_2$ bis zum Farbumschlag von weinrot nach blau, der auf einen Tropfen genau erfolgt, mit 0,01 m Titriplex zurück. Hierbei beeinflußt das als Niederschlag vorhandene $BaSO_4$ die Erkennung des Endpunktes günstig. 1 ml 0,01 m-$BaCl_2$ = 0,32 mg S. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 0{,}1\%$. Das Wasser und alle benutzten Reagentien müssen der bei der Titration mit Titriplex erforderlichen Reinheit entsprechen[8]). Etwa vorhandene fremde Anionen stören die Bestimmung nicht. Kationen lassen sich durch geeignete Zusätze markieren, so daß das Bestimmungsverfahren auch in Gegenwart von Schwermetallionen ausführbar ist. Die Methode ist in gleicher Weise auch im Makromaßstab ausführbar und läßt sich sinngemäß auch für Strontium und Calcium anwenden.

Die ausführliche Beschreibung der mikroelementaranalytischen Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Mikroanalytisches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.

KARL TETTWEILER und WOLFGANG PILZ.

Eingegangen am 1. Juli 1954.

[1]) Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure = Trilon B (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen) = Titriplex III (Merck); = Komplexon III (B. Siegfried, Zofingen, Schweiz); = Disodium Versenate (Bersworth, Framingham, Mass., USA.).

[2]) Eriochromschwarz T (Merck; B. Siegfried, Zofingen, Schweiz) = Chromogenschwarz ETOO spez. der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen. — Zur Verwendung als Indikator wird der Farbstoff im Verhältnis 1:100 mit NaCl verrieben. Vgl. FLASCHKA: Mikrochem. **39**, 38 (1952).

[3]) MANNS, TH. J., M. U. RESCHOVSKY u. A. J. CERTA: Analyt. Chem. **24**, 908 (1952); siehe auch die inzwischen im Juniheft 1954 der Anal. chim. Acta **10**, 517 erschienene Arbeit von R. SIJDERIUS.

[4]) Monomagnesiumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

[5]) ANDEREGG, G., H. FLASCHKA, R. SALLMANN u. G. SCHWARZENBACH: Helvet. chim. Acta **37**, 113 (1954).

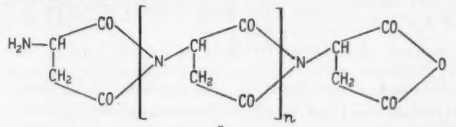
[6]) Monozinksalz der Äthylendiamintetraessigsäure.

[7]) Die Reinheit wurde komplexometrisch und elementaranalytisch sichergestellt. Über die Darstellung wird demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet.

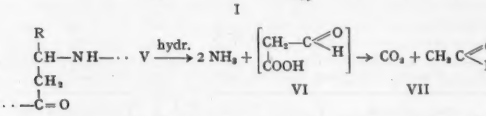
[8]) SCHWARZENBACH, G., u. H. FLASCHKA: „Komplexone", Druckschrift der Firma B. Siegfried, Zofingen, Schweiz.

Über DL-α.β-Polyasparaginsäure.

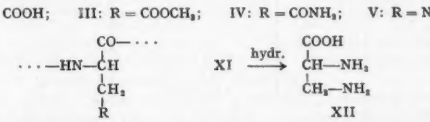
Es wurde früher[1]) vermutet, daß die Polyasparaginsäure (vom durchschnittlichen Molekulargewicht 8000 bis 10000), die durch alkalische Verseifung der durch thermische Autokondensation aus DL-Asparaginsäure gewonnenen Anhydropolyasparaginsäure (wahrscheinlich I) dargestellt wurde, überwiegend β-Asparagylreste (II) enthält. Diese Polyasparaginsäure ist nämlich — im Gegensatz zur bereits früher bekannt gewordenen α-Polyasparaginsäure[2]) — in Wasser äußerst leicht löslich.



I



II: R = COOH; III: R = $COOCH_3$; IV: R = $CONH_2$; V: R = NH_2.



VIII: R = COOH; IX: R = $COOCH_3$; X: R = $CONH_2$; XI: R = NH_2.

Zur Strukturermittlung dieses Polypeptides wurde jetzt ein Verfahren herangezogen, das grundsätzlich den gleichen Weg einschlug wie die Methode, die zur Aufklärung der Struktur der nativen D-Polyglutaminsäure diente[3]). Anhydropolyasparaginsäure wurde zuerst mit der berechneten Menge Natronlauge zum Natriumsalz der Polyasparaginsäure, dann dieses mit Methanol-HCl unmittelbar zum Polymethylester umgewandelt und schließlich der Ester mit flüssigem Ammoniak in das Polyamid übergeführt. — Es ist zu erwarten, daß amidierte β-Asparagylreste nach einem HOFMANNschen Abbau und einer darauf folgenden Säurehydrolyse der Reaktionsfolge IV→ V→ VI→ VII gemäß Acetaldehyd, während amidierte α-Asparagylreste nach demselben Abbau laut X→ XI→ XII α.β-Diaminopropionsäure liefern würden.

Versuche zeigten nun, daß nicht nur die den α-Asparagylresten (VIII) entsprechende α.β-Diaminopropionsäure, sondern auch Acetaldehyd als Abbauprodukt erscheint. Bei der quantitativen Untersuchung ließen sich als Acetaldehyddinitrophenylhydrazon 33%, als α.β-Diaminopropionsäure 26,4% der amidierten Asparagylreste fassen (mit Einberechnung der an Hand von Kontrollversuchen festgestellten, unvermeidlichen Verluste bei der Isolierung). Ein Polyamid, das nicht durch die Reaktionsfolge II→III→IV bzw. VIII→ IX→X, sondern durch unmittelbare Ammonolyse der Anhydro-polyasparaginsäure (I) gewonnen wurde, lieferte beim Abbau ebenfalls Acetaldehyd (30,6%) und α.β-Diaminopropionsäure (28,8%).

Der zuerst angeführte Versuchsbefund läßt darauf schließen, daß das aus der Polyanhydro-asparaginsäure gewinnbare Polypeptid eine α.β-Polyasparaginsäure darstellt, in welcher das Mengenverhältnis der α- und β-Asparagylbindungen ungefähr 1:1,3 beträgt. Sie ist somit ein bisher unbekannter Typ eines aus α-Aminodicarbonsäure-Resten aufgebauten monotonen Polypeptids, das sowohl α- wie auch ω-Peptidbindungen enthält. Die entwickelte Methode zur Bestimmung der Bindungsart der Asparagyl- und Glutamyl-Reste scheint auch bei der Untersuchung von Eiweißen gute Dienste zu leisten, worüber in einer anderen Mitteilung berichtet wird.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

Budapest, Organisch-Chemisches Institut der Universität.

J. KOVÁCS und I. KÖNYVES.

Eingegangen am 21. Mai 1954.

[1]) KOVÁCS, J., I. KÖNYVES u. Á. PUSZTAI: Experientia [Basel] **9**, 459 (1953).

[2]) FRANKEL, M., u. A. BERGER: J. Org. Chemistry **16**, 1513 (1951). — BERGER, A., u. E. KATCHALSKI: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4084 (1951).

[3]) KOVÁCS, J., u. V. BRUCKNER: Research [London] **5**, 194 (1952). — Chem. Soc. **1952**, 4255. — KOVÁCS, J., V. BRUCKNER u. K. KOVÁCS: Chem. Soc. **1953**, 145. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. H. NAGY: Chem. Soc. **1953**, 148. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS, K. KOVÁCS u. H. NAGY: Experientia [Basel] **9**, 63 (1953). — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. K. KOVÁCS: Chem. Soc. **1953**, 1512. — BRUCKNER, V., J. KOVÁCS u. G. DÉNES: Nature [London] **172**, 508 (1953).

Liaisons hydrogène des nitrophénols para et méta.

La structure de la variété métastable du p-nitrophénol établie par J. TOUSSAINT[1]) met en évidence l'existence d'une distance anormalement courte entre l'atome d'oxygène phénolique d'une molécule et l'un des oxygènes du groupement nitré de la molécule voisine. L'auteur conclut à la présence d'une liaison hydrogène entre ces deux oxygènes. Les molécules ainsi associées bout à bout formeraient donc une véritable chaîne semblable à celle des polymères.

Il nous a paru intéressant de prendre les spectres infrarouges des nitrophénols para et méta, à l'état solide et en solution. La mise en solution ayant pour effet de rompre les ponts entre molécules, la comparaison des spectres des cristaux et des solutions doit mettre en relief l'existence de liaisons hydrogène à l'état solide et leur disparition dans le cas des substances dissoutes. Les spectres ont été pris avec un spectrophotomètre Perkin Elmer «double-beam». C'est à l'amabilité de Messieurs les Professeurs DUYCKAERTS et MIGEOTTE que nous devons d'avoir pu nous servir de cet appareil. Le solvant utilisé est le chloroforme. Les fréquences caractéristiques des groupes OH sont indiquées pour chacun des cas dans le tableau ci-dessous:

	para	méta
Solution	3520 cm^{-1}	3520 cm^{-1}
Solide	3330 cm^{-1}	3330 cm^{-1}

Il y a donc un abaissement de fréquence très net lorsqu'on passe des solutions aux solides; il rend parfaitement compte de la liaison hydrogène du p-nitrophénol et montre que le m-nitrophénol se comporte de façon similaire. Signalons que RUNDLE[2]) a publié une courbe donnant en fonction des distances interatomiques les valeurs des fréquences de divers groupements OH engagés dans des liaisons hydrogène. Les valeurs que nous avons obtenues ci-dessus sont en assez bonne concordance avec ces dernières.

Université de Liège, Institut de Cristallographie.

Y. GINETTI.

Eingegangen am 23. Juni 1954.

[1]) TOUSSAINT, J.: Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **1954**, No 1.
[2]) RUNDLE, R. E., et M. PARASOL: J. Chem. Phys. **20**, 1487 (1952).

Über Huminsäuren II. (Molekular- und Äquivalentgewicht).

In Fortsetzung unserer unter I[1]) in den wichtigsten Teilergebnissen skizzierten Arbeiten an Synthesehuminsäuren haben wir als vordringliches Ziel unserer weiteren Untersuchungen die Bestimmung des Molekular- und Äquivalentgewichtes angesehen. Die zu diesem Zwecke mit der Ultrazentrifuge der Phywe durchgeführten Sedimentationsversuche ergaben keine zufriedenstellenden Sedimentationsdiagramme. Sie ließen aber eindeutig den polydispersen Charakter der als Quasi-Kugelmolekeln aufzufassenden Huminsäuren erkennen. Molekulargewichtsbestimmungen nach den üblichen Methoden der Kryoskopie und Ebullioskopie waren nicht anwendbar. Dagegen fanden wir im Harnstoff ein geeignetes Lösungsmittel, um Serienbestimmungen über die Schmelzpunktsdepression durch Huminsäuren ausführen zu können. Auf diesem Wege wurde das Molekulargewicht einer stickstofffreien Chinonhuminsäure zu etwa 800 und einer stickstoffhaltigen Huminsäure (7,37% N) zu etwa 1100 ermittelt[2]).

Zu etwas niedrigeren Werten gelangten wir nach der Methode BARGER-RAST unter Anwendung des Prinzips der isothermen Destillation. Viskositätsmessungen erbrachten unter Anwendung von der Gleichung von KERN und RUGENSTEIN[3]),[4])

$$[\eta] = 0{,}905 \cdot 10^{-5} \cdot M_w + 0{,}0115$$

eine Bestätigung des mit der Ultrazentrifuge ermittelten Befundes über die sphärische Form der Huminsäureteilchen. Für dieselben Huminsäuren wurden Teilchengewichte von 600 und 720 erhalten.

Entsprechende Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichtes auf osmotischem Wege führten bisher zu keinem befriedigendem Ergebnis, weil uns keine Membranen zur Verfügung standen, die in bezug auf ihre Semipermeabilität eine ausreichend genaue und reproduzierbare Messung erlaubt hätten. Dagegen verliefen Versuche zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in einer für Serienbestimmungen von uns konstruierten Diffusionsapparatur erfolgreich. Durch Extrapolation der bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Diffusionskoeffizienten für c gegen 0 ergab sich für die Chinonhuminsäure N ein Diffusionskoeffizient von $D = 0{,}360\ cm^2/d$ und für die Chinonhuminsäure H $D = 0{,}530\ cm^2/d$. Das daraus auf graphischem Wege ermittelte Molekulargewicht betrug 750 bzw. 600.

Die nach den verschiedenen Methoden erzielten Meßwerte lassen erkennen, daß die von uns untersuchten Synthesehuminsäuren in ihrem Molekulargewicht größenordnungsmäßig mit den natürlichen Huminsäuren übereinstimmen. Die von anderer Seite gleichfalls im alkalischen Medium, jedoch auf elektronenoptischem Wege ermittelten Molekulargewichte von etwa 30000 bis 40000[5]) konnten von uns an den untersuchten Präparaten nicht festgestellt werden. Huminsäuren mit einem derart hohen Molekulargewicht hätten in einem Schwerefeld von rund 200000 g (Ultrazentrifuge) ein eindeutiges Sedimentationsdiagramm ergeben müssen. Das war jedoch nicht der Fall.

In einem weiteren Abschnitt unserer Arbeiten an Synthesehuminsäuren haben wir auch das Äquivalentgewicht bestimmt und zu diesem Zwecke huminsaure Salze des Ca, Ba, Sr, Fe, Al, Cu und Ag dargestellt. Besonders gut eignen sich dazu die Bariumsalze. Diese wurden mit Methanol von der Reaktionslösung abgetrennt und gereinigt. Mit zunehmender Alkalität sinkt der Bariumgehalt des Fällungsproduktes von 42% auf 35,5% ab. Dieser Wert blieb in allen untersuchten Proben konstant, wenn die Alkalikonzentration größer war als 0,18 n. Hieraus errechnet sich ein Äquivalentgewicht von 124. Dieses entspricht einer molekularen Zusammensetzung von der Formel $(C_6H_4O_3)_x$. Zu dem gleichen Äquivalentgewicht gelangten wir auf anderem Wege durch Methoxylbestimmung der Methylderivate nach Behandlung mit Diazomethan oder Dimethylsulfat. Die aus der Reaktionslösung durch Ba-Fällung in CO_2-freier Atmosphäre abgetrennten Huminsäuren enthalten stets B-Karbonat und Ba-Oxalat. Damit wird unser früherer Befund über die Sprengung des C_6-Ringes während der bei alkalischer Reaktion verlaufenden Autoxydation erneut bestätigt.

Agrikulturchemisches und bodenkundliches Institut der Universität Göttingen.

E. WELTE, A. NIEMANN und W. ZIECHMANN.

Eingegangen am 24. Juni 1954.

[1]) WELTE, E., M. SCHATZ u. W. ZIECHMANN: Naturwiss. **41**, 213 (1954).
[2]) WELTE, E.: Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde **57**, 146 (1952).
[3]) KERN u. RUGENSTEIN: Makromolekulare Chem. **11**, 1 (1953).
[4]) ZIECHMANN, W.: Dipl.-Arbeit Göttingen 1952.
[5]) FLAIG, W., u. H. BEUTELSPACHER: Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde **52**, 14 (1951).

Papierchromatographische Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung des „Säurefesten Wuchsstoffes".

Im folgenden berichten wir über Studien, die wir mit Hilfe der Papierchromatographie und der Diffusionsmethode anstellten, um Näheres über den „Säurefesten Wuchsstoff" (SWst) zu erfahren. Einen solchen fanden wir sowohl in normalen Pflanzenteilen (besonders Samen), vor allem aber dann, wenn wir verschiedenen Pflanzen zusätzlich β-Indolylessigsäure (IES) boten. Der Wst-Gehalt solcher Objekte war vermehrt, doch bestand der Zuwachs nicht aus IES, sondern aus einem anderen Stoff, der im Gegensatz zu jener durch HCl nicht angegriffen wird und auch dem „Erbsenenzym" (EE = IES-Oxydase) widersteht[1]).

Material: Je 300 Hypokotyle von *Helianthus annuus*. Extraktion: Äthylalkohol. Papier: Schleicher und Schüll 2043b. Lösungsmittel und Färbung: s. Tabellen 1 u. 2. Wuchsstoffwiedergewinnung durch Abklatschen auf Agar. Avenatest nach WENT, Winkelmessung nach SÖDING. Vorbehandlung: Einlegen der Hypokotyle in Nährlösung + IES 10^{-5} g je Kubikzentimeter. Die „saure Phase" erhält man, wenn man aus dem Extrakt erst eine „neutrale Phase" (Zusatz von $NaHCO_3$ und Ätherausschüttelung) entfernt und dann mit Weinsäure ansäuert. Durch Zusatz von EE oder HCl kann dann die in der sauren Phase vorhandene IES zerstört werden. Kontrollen: R_f-Wert reiner IES 10^{-5} g/cm³ 0,5 bei Ammoniakzusatz oder von 0,8 bis 0,9 bei Essigsäurezusatz. Durch EE zerstörte reine IES gibt keine Färbung mehr, ebenso wenig ein Extrakt aus EE.

Tabelle 1.

Versuch 1. Lösungsmittel: 70 Teile Isopropanol, 20 Teile Eisessig, 10 Teile Wasser.

a) Färbung: Natriumnitrit-HCl. b) Färbung: Zimtaldehyd-HCl.

saure Phase *)		saure Phase + EE *)	saure Phase		saure Phase + EE
R_f 0,9	−27° (±0,8) −44° (±1,2)	−40° (±1) −50° (±1,5) −52° (±1,43)	R_f 0,89	−28° (±1) −41° (±0,9) −50° (±1)	−63° (±1,3) −76° (±1,42)
	↓ Start	↓ Start		↓ Start	↓ Start

*) Verdünnung auf $^1/_{10}$ gab *kleinere* Winkel.

Tabelle 2.

Versuch 11. Lösungsmittel: 70 Teile Isopropanol, 15 Teile NH_3, 5 Teile Wasser. Färbung: Natriumnitrit-HCl oder Zimtaldehyd-HCl.

saure Phase		saure Phase + EE	HCl-Zerstörung
R_f 0,55	−42° (±0,8) −21° (±1)	−61° (±1,43) −21° (±1,3) −15° (±0,9)	−41° (±1,2)
	↓ Start	↓ Start	↓ Start

Als Gesamtergebnis (vgl. obige Versuchsbeispiele) erscheint, daß in der sauren Phase beim R_f-Wert der IES Färbung eintritt. Hier und in einer nicht mehr färbbaren Zone darüber ergibt der Test deutliche Winkel. Es liegt hier also so gut wie sicher IES vor [vgl. [2])]. Nach Behandlung mit EE oder HCl tritt nirgends mehr Färbung auf, doch ergibt eine mehr oder weniger breite Zone starke Winkel im Test. Sie liegt im allgemeinen tiefer, beginnt aber meist beim R_f-Wert der IES; nur selten findet keine Überschneidung statt. Wechselnde p_H-Werte verschieben nur die R_f-Werte. Überraschend ist vor allem die hohe Wirksamkeit des Extraktes nach der Behandlung: die Winkel werden besonders nach Einwirkung von EE größer und nicht, wie zu erwarten, kleiner.

Zur Deutung dieser überraschenden Befunde sind weitere Studien notwendig. Der nahe liegende Gedanke, daß IES durch Behandlung mit EE oder HCl in eine andersartige wirksame Substanz verwandelt werde, stößt auf große Schwierigkeiten, da die IES ja durch diese Methoden in vitro und in Extrakten zerstört und unwirksam wird. Auch kann kein Indolderivat mehr vorliegen, da jede Färbung fehlt; man müßte denn annehmen, es gäbe ein solches, das säurefest und so wirksam ist, daß es schon in nicht mehr färbbarer Konzentration starke Winkel erzeugt. Auch andere Autoren[2],[3]) fanden Wuchsstoffe, die keine Indolreaktionen geben.

Das Molekulargewicht des SWst konnten wir bei *Coleus* mit 170, bei *Helianthus* mit 210 bestimmen. Damit scheidet jede Ähnlichkeit mit KÖGLs Auxin (Molekulargewicht 328) aus; dagegen nähert sich der Wert dem der IES (175).

Botanisches Institut der Universität Rostock (Direktor: Prof. Dr. H. v. GUTTENBERG).

HERMANN V. GUTTENBERG, GISELA NEHRING und IRMGARD BLANKE.

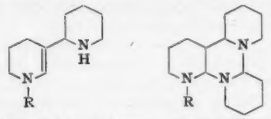
Eingegangen am 24. Juni 1954.

[1]) GUTTENBERG, H. v.: Naturwiss. **30** (1942). — DETTWEILER, CHR.: Planta **33**, 285 (1943). — GUTTENBERG, H. v., u. E. LEHLE-JOERGES: Planta **35**, 281 (1947). — GUTTENBERG, H. v., u. I. FELDMEIER: Planta **42**, 1 (1953). — GUTTENBERG, H. v., I. EIFLER u. G. NEHRING: Planta **42**, 209 (1953).
[2]) TERPSTRA, W.: K. Nederl. Akad. Wet., Ser. C **56**, 206 (1953).
[3]) LUCKWILL, L. C.: Nature [London] **169**, 375 (1952). — LINSER, H.: Planta **39**, 377 (1951). — LINSER, H., u. FR. MASCHEK: Planta **41**, 567 (1953).

Eine Synthese des Orensins (= d.l-Adenocarpins).

Aus den Arbeiten von I. RIBAS und Mitarbeitern[1],[2],[3]) geht hervor, daß das aus Adenocarpus commutatus Juss. isolierte Orensin das Racemat aus dem ebenfalls in der Natur aufgefundenen (+)- und (—)-Adenocarpin ist[1]). Die mit Orensin bzw. Adenocarpin durchgeführten Umsetzungen machen es zusammen mit der schwach gelben Farbe der Salze dieser Alkaloide sehr wahrscheinlich, daß diesen Verbindungen die Konstitution I zukommt[2]). Sie ist inzwischen durch oxydativen Abbau bewiesen worden[3]).

Diese Alkaloide sind demnach Analoga des in Ammodendron conollyi Bge. aufgefundenen d.l-Ammodendrins (II), das vom Isotripiperidein ausgehend synthetisch erhalten wurde[4]).



I: R = CO—CH=CH—C_6H_5 (trans)
II: R = CO—CH_3
III: R = H
IV: R = CO—CH=CH—C_6H_5

Wir haben jetzt in ähnlicher Weise Orensin synthetisch erhalten, als wir das leicht zugängliche Isotripiperidein[5]) (III) mit Cinnamoylchlorid in Äther bei Gegenwart von Pyridin in die Cinnamoylverbindung IV (quadratische Blättchen aus 96%igem Alkohol; Tetrahydrat, das beim Trocknen im Hochvakuum bei 80° in das Dihydrat übergeht) vom Schmelzpunkt 156 bis 157° überführten und diese Verbindung durch zweistündiges Stehenlassen mit wäßriger 2n-Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur spalteten, wobei neben Δ^1-Piperidein Orensin-hydrojodid (I) entstand.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Identität der synthetisch erhaltenen Verbindung mit dem Naturstoff, der ein zweites natürliches N-Acylderivat der Enaminform des unter physiologischen Bedingungen leicht aus Δ^1-Piperidein entstehenden Tetrahydroanabasins[6]) darstellt.

Auf gleiche Weise läßt sich auch die I entsprechende Benzoylverbindung (R = CO—C_6H_5) erhalten, deren Perchlorat bei 198 bis 199, deren Pikrat bei 175 bis 176° schmilzt. Auch diese Verbindung erscheint als Naturstoff möglich ebenso wie weitere, von zellmöglichen Säuren abgeleitete Analoga von I. Das I entsprechende Derivat der α-Truxillsäure ist von I. RIBAS und Mitarbeitern[7]) im (+)-Santiaguin als Naturstoff aufgefunden worden.

Tabelle 1.

	Hydrochlorid		Hydrojodid Monohydrat (aus Methanol)	Pikrat (aus Methanol)
	Dihydrat (aus Wasser)	wasserfrei (aus 20%igem HCl oder Isopropanol)		
Orensin . .	82—83°	208—210°	133—134°	210—211°
Synthet. Verb. I .	82—83°	208—210°	133—134°	210—211°
Mischschmp.	82—83°	208—210°	133—134°	210—211°

Wir danken Herrn Professor RIBAS für die Überlassung der Vergleichpräparate von Orensin.

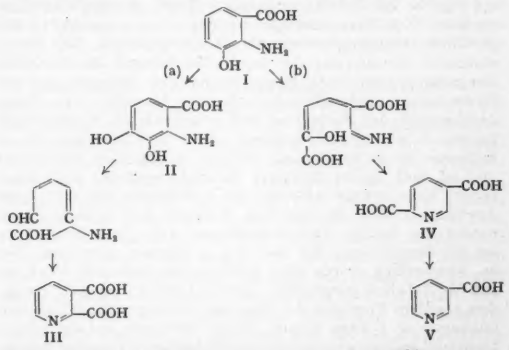
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt. CLEMENS SCHÖPF und KURT KREIBICH.

Eingegangen am 28. Juni 1954.

[1]) RIBAS, I., u. L. COSTA: Ann. pharmac. franc. **10**, 54 (1952). Zit. nach C. A. **46**, 6795i (1952).
[2]) RIVERA, E., u. I. RIBAS: Ann. Soc. español. Fis. Quim. B **49**, 777 (1953).
[3]) Briefliche Mitteilung von Herrn Professor RIBAS.
[4]) SCHÖPF, C., u. F. BRAUN: Naturwiss. **36**, 377 (1949).
[5]) SCHÖPF, C., H. ARM u. F. BRAUN: Chem. Ber. **85**, 937 (1952).
[6]) Vgl. das Referat Angew. Chem. **59**, 29 (1947).
[7]) RIBAS, I., u. P. TALADRID: Ann. Soc. español. Fis. Quim. B **46**, 489 (1950). Zit. nach C. **1952**, 2005. COSTA, L., u. I. RIBAS: Ann. Soc. español. Fis. Quim. B **48**, 699 (1952).

Isocinchomeronsäure keine biologische Vorstufe der Nicotinsäure bei Neurospora crassa.

Die Synthese der Nicotinsäure aus Tryptophan erfolgt über eine biochemische Reaktionskette, deren Kernstück durch die Folge Formylkynurenin-Kynurenin-3-Oxykynurenin-3-Oxyanthranilsäure bereits lückenlos identifiziert worden ist. Über die von der Oxyanthranilsäure (I) zur Nicotinsäure (V) hinleitenden Endglieder der Kette besteht noch keine Klarheit. Vom chemischen Standpunkt gesehen, erscheint es plausibel, eine oxydative Ringöffnung der Oxyanthranilsäure zwischen der Aminogruppe und der phenolischen Hydroxylgruppe anzunehmen. Da HENDERSON[1]) jedoch nach reichlichen Tryptophan-Gaben im Rattenorganismus Chinolinsäure (III) fand und MAKINO, ITOH und NISHI[2]) berichteten, daß 3,4-Dioxyanthranilsäure (II) bei Inkubation mit Leberschnitten in Nicotinsäure übergeführt würde, nahm man eine Zeitlang an, daß die Umwandlung der 3-Oxyanthranilsäure zur Nicotinsäure über eine oxydative Ringöffnung zwischen C_3 und C_4 (Reaktionsweg a im Schema) erfolge. Inzwischen konnte festgestellt werden, daß sowohl Chinolinsäure[3]) als auch Dioxyanthranilsäure[4]) als Nicotinsäure-Vorstufen bei Neurospora auszuschließen sind. Dadurch hat der früher schon in Erwägung gezogene Reaktionsweg b, welcher mit einer oxydativen Ringöffnung der Oxyanthranilsäure zwischen C_2 und C_3 beginnt, wieder an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Der Ringschluß zum Pyridinderivat könnte in diesem Falle vor oder nach der Decarboxylierung erfolgen. Würde der Ring vor der



Decarboxylierung geschlossen werden, so sollte Isocinchomeronsäure (2,5-Pyridindicarbonsäure) (IV) als unmittelbare Vorstufe zur Nicotinsäure nachweisbar sein. Zur Prüfung dieser Frage wurde Isocinchomeronsäure auf Wachstum fördernde Wirksamkeit an dem nicotinsäurebedürftigen Stamm ATCC 10767 von Neurospora crassa getestet. Die Pyridindicarbonsäure wurde durch Oxydation von 2,5-Dimethylpyridin mit Permanganat gewonnen und über den Dimethylester rein dargestellt. Durchführung und Auswertung der biologischen Prüfung erfolgte in der früher beschriebenen Weise[4]). Es ergab sich eindeutig, daß Isocinchomeronsäure keinerlei wachstumsfördernde Wirksamkeit besitzt, während Parallelversuche mit Nicotinsäure und Nicotinamid ein kräftiges Wachstum zeigten. Die Versuche wurden im p_H-Bereich von 5,5 bis herab zu 3,0 angestellt, um die Dissoziation der Isocinchomeronsäure soweit wie möglich herabzudrücken. Isocinchomeronsäure stellt somit für Neurospora crassa keine Vorstufe zur Nicotinsäure dar. Falls die Umwandlung der 3-Oxyanthranilsäure in Nicotinsäure überhaupt über eine oxydative Ringaufspaltung und erneuten Ringschluß zum Pyridinderivat erfolgt, was nach neueren Beobachtungen von Wiss[5]) in Frage gestellt erscheint, so muß die Decarboxylierung diesem Ringschluß voraufgehen oder mit ihm gleichzeitig erfolgen.

Tübingen, Max-Planck-Institut für Biochemie und Physiologisch-Chemisches Institut der Universität.

H. Hellmann und M. Eggstein.

Eingegangen am 30. Juni 1954.

[1]) Henderson, L. M.: J. of Biol. Chem. **178**, 1005 (1949).
[2]) Makino, K., F. Itoh u. K. Nishi: Nature [London] **167**, 115 (1951).
[3]) Bonner, D. M., u. Ch. Yanofsky: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **35**, 576 (1949).
[4]) Hellmann, H., u. O. Wiss: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **289**, 309 (1952).
[5]) Wiss, O.: Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **162**, 370 (1954).

Glukagon und Inselapparat (Histometrische Ergebnisse).

Von Ferner[1]) wurde erstmalig die Ansicht vertreten, daß Glukagon möglicherweise von den A-Zellen der Pankreasinseln gebildet wird. Sie gewann an Wahrscheinlichkeit durch den von Thorogood und Zimmermann[2]) sowie Gaede, Ferner und Kastrup[3]) erbrachten Nachweis eines hyperglykämisierenden glykogenolytischen Faktors im sklerosierten Pankreas (Gangunterbindung) des alloxandiabetischen Hundes. Einen sicheren Beweis erbrachten v. Holt und Mitarbeiter[4]) durch chemische Ausschaltung der A-Zellen mit p-aminobenzolsulfonamid-isopropylthiodiazol am Kaninchen. Dagegen vertreten Goldner, Volk und Lazarus[5–7]) auf Grund von Extraktionsbefunden am Pankreas normaler und alloxandiabetischer Tiere, die zur Ausschaltung der A-Zellen mit Kobaltchlorid behandelt worden waren, die Auffassung, daß der HG-Faktor nicht von diesem Zelltyp gebildet werden könnte.

Zur Entscheidung dieser Frage erschien es aussichtsreich, die im Falle einer Glukagonsynthese durch die A-Zellen zu erwartende Involution dieses Zelltyps nach Zufuhr des Wirkstoffs quantitativ karyometrisch auszuwerten. In verschiedenen Versuchsgruppen erhielten weiße Ratten im Gewicht von 150 bis 180 g täglich entweder 2mal 0,25 mg intraperitoneal (ip.) oder 2mal 0,5 mg intravenös (iv.) eines weitgehend gereinigten Glukagonpräparates (Lilly) in einem Glycinpuffer von p_H 9,2. Diese Fraktion bewirkt bereits in einer Dosis von 0,5 γ/kg iv. bei der Katze einen 30%igen Anstieg des Blutzuckers. Die Versuchsdauer ist Fig. 1 zu entnehmen. Die gewählte Dosierung erwies sich als nicht toxisch. Die karyometrische Auswertung der Inselzellen erfolgte bei 800facher Vergrößerung am nach Bouin lebensfrisch fixierten und mit Chromhaematoxylin-Phloxin gefärbten Material. Die Kerndurchmesser der Kollektive sind graphisch als Summationskurven in Fig. 1 wiedergegeben. Eine Verkleinerung der A-Zellkerne wurde bereits nach 7tägiger ip. Injektion beobachtet und ist nach 20 bis 28tägiger Behandlungsdauer noch deutlicher. Eine weitere Atrophie der A-Zellkerne war mit dieser Applikation nicht zu erreichen, vielmehr trat nach 38 Tagen wieder eine leichte Kernvergrößerung auf, deren Bedeutung bei der Besprechung der B-Zellen zu erörtern sein wird. Bei iv. Anwendung wurde eine stärkere involvierende Wirkung auf die A-Zellen festgestellt. Dieser Unterschied geht besonders aus dem Vergleich der Kurven: Glukagon ip. 7 Tage und Glukagon iv. 6 Tage hervor. Er ist einerseits auf die höhere Dosis und andererseits auf die unterschiedliche Verabreichungsform zurückzuführen. Dies entspräche den Angaben von Pincus und Rutman[8]), die ebenfalls eine Abhängigkeit der blutzuckersteigernden Potenz des Glukagon von der Applikationsart beobachteten. Sie fanden die stärkste hyperglykämisierende Wirkung nach intraportaler Zufuhr und eine stufenweise Verringerung in der Reihenfolge der intravenösen, intraperitonealen, intramuskulären und subkutanen Behandlung. Die Atrophie der A-Zellen unter Glukagon erfolgt auch nach beidseitiger Adrenalektomie und ist beim hypophysektomierten Tier (Behandlungsbeginn 12 Tage nach dem Eingriff) am stärksten. Da sich bereits der Ausfall der Hypophyse allein regressiv auf die A-Zellen auswirkt[9]), kann eine Potenzierung beider Einflüsse auf die Involution angenommen werden. Den A-Zellen fehlt hierbei jeglicher Anreiz zur Hormonproduktion.

Die spezifische Glukagonwirkung bedingt reaktiv eine vermehrte Insulinsekretion, welche morphologisch in einer Hypertrophie der B-Zellen zum Ausdruck kommt. Die Schwellung der B-Zellkerne ist bei beiden Anwendungsformen quantitativ praktisch identisch. Eine Ausnahme bilden lediglich die 38 Tage lang ip. injizierten Tiere. Da auch die A-Zellen dieser Gruppe im Vergleich zu jener nach 20 bis 28tägiger Behandlungsdauer eine leichte Regression der Werte aufweisen, muß an die Möglichkeit einer beginnenden Glukagonresistenz

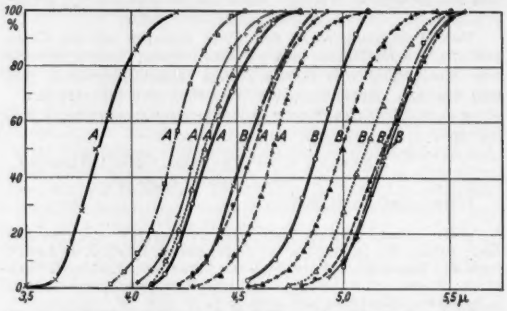


Fig. 1. A-Zellinvolution und B-Zellhypertrophie in den Pankreasinseln der Ratte nach Glukagonzufuhr. Die Ordinatenwerte der Kurven geben an, wieviel Prozent der Kerne des betreffenden Kollektivs einen Durchmesser haben, der höchstens gleich dem zugehörigen Abszissenwert ist. *A* = A-Zellen; *B* = B Zellen. ▲+++▲ Kontrollen; ●- - -● Glukagon ip. 7 Tage; +——+ Glukagon ip. 20 bis 28 Tage; △------△ Glukagon ip. 38 Tage; □—•—□ Glukagon iv. 6 Tage; ○——○ Adrenalektomie + Glukagon iv. 4 Tage; ×——× Hypex + Glukagon iv. 5 Tage.

gedacht werden, zumal die Dosis während der Versuchsdauer nicht gesteigert wurde. Adrenalektomierten Tieren fehlt diese Anpassungsfähigkeit der B-Zellen auf den Glukagonreiz, sie weisen ähnlich wie unbehandelte adrenalektomierte Ratten atrophische B-Zellkerne auf. Während in früheren Untersuchungen[9]) die B-Zellen nach Hypophysektomie keine wesentliche Involution aufwiesen, bewirkt Glukagon eine deutliche Kernatrophie, d.h. Linksverschiebung der Verteilungskurve. Das bedeutet, daß die B-Zellen des hypophysenlosen Tieres auf den hyperglykämisierenden Reiz nicht mit einer Funktionssteigerung reagieren.

Die Meßergebnisse beweisen indirekt, daß Glukagon von den A-Zellen des Inselapparates gebildet wird. Die Zufuhr dieses Hormons bewirkt ihre Involution, gleichzeitig hypertrophieren die B-Zellen als Ausdruck einer kompensatorischen Insulinmehrsekretion.

Herrn Dr. O. K. Behrens, E. Lilly u. Co., Indianapolis, danken wir für die Überlassung von Glukagon (Lot.-Nr. 208-108 B-284).

Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel, Institut für Experimentelle Biologie und Medizin (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Freerksen).

Joachim Kracht.

Eingegangen am 3. Juni 1954.

[1]) Ferner, H.: Z. Verd. Stoffwechselkrkh. **1**, 21 (1942).
[2]) Thorogood, E., u. B. Zimmermann: Endocrinology **37**, 191 (1945).
[3]) Gaede, K., H. Ferner u. H. Kastrup: Klin. Wschr. **1950**, 621.
[4]) Holt, C. v., L. v. Holt, B. Kröner u. J. Kühnau: Naturwiss. **41**, 166 (1954).
[5]) Goldner, M. G., B. W. Volk u. S. S. Lazarus: J. Clin. Endocrinol. **14**, 184 (1954).
[6]) Volk, B. W., S. S. Lazarus u. M. G. Goldner: Arch. Int. Med. **93**, 87 (1954).
[7]) Lazarus, S. S., M. G. Goldner u. B. W. Volk: Metabolism **2**, 513 (1953).
[8]) Pincus, I. J., u. J. Z. Rutman: Arch. Int. Med. **92**, 666 (1953).
[9]) Kracht, J.: Naturwiss. **40**, 607 (1953).

Einwirkung von kanzerogenen Kohlenwasserstoffen auf die Haut von Regenwürmern.

Über die Wirkungsweise der krebserzeugenden Kohlenwasserstoffe bei Wirbellosen liegen ebenso wie überhaupt über das Auftreten von Krebs bei Wirbellosen nur gelegentliche, vereinzelte Befunde vor, die zum Teil den Charakter des Zufälligen tragen[1],[2]. Der Auffassung entsprechend, daß es sich bei der Tumorgenese um einen grundsätzlichen zellbiologischen

Fig. 1.

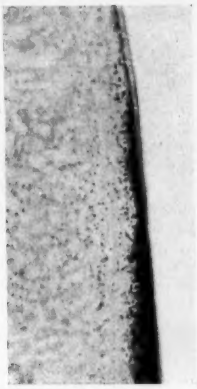


Fig. 2.

Fig. 1. Durchbruch von Geschwulstgewebe mehrere Segmente vor der Pinselstelle (2 Monate nach Beginn der Pinselung mit Benzpyren 0,5 %).

Fig. 2. Frühe Reaktion des Epithels der Pinselstelle nach Pinselung mit 0,5 % Benzpyren (FEULGEN-Färbung).

Vorgang handeln muß[3]), wurde durch die Reaktion des Epithels nach Einwirkung einiger Karzinogene auf das Epithel vom Regenwurm makroskopisch, zytologisch und fluoreszenzmikroskopisch untersucht.

In mehreren Versuchsserien erhielten je 20 Regenwürmer (*Lumbricus terrestris*) bei wöchentlich zweimaliger Pinselung von jeweilig 20 min insgesamt 35 bis 50 Pinselungen mit einer

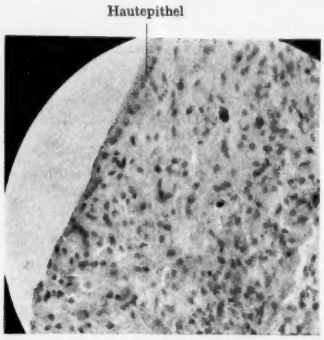


Fig. 3. Gewebewucherung bei Zerstörung der Ringmuskulatur nach Pinselung mit 0,5 % Benzpyren. (15 Segmente hinter der Pinselstelle, im Leben an dieser Stelle Hyperplasie.)

der folgenden Substanzen an einer markierten Stelle hinter dem Clitellum: 0,5 % Benzpyren, 0,5 % Methylcholanthren und 0,5 % Dimethylbenzanthrazen in Cetiol. Nach der 8. bis 10. Woche trat bei verschiedenen Tieren entweder an der Pinselstelle oder nicht minder häufig an anderen Körperstellen zunächst eine schwache Hyperplasie oder auch stärkere Wucherung auf (Fig. 1). Auf Grund der elektiven Fluoreszenz dieser Stelle ist anzunehmen, daß es sich hierbei um Orte besonderer Speicherung der karzinogenen Substanzen handelt.

Zytologische Untersuchungen ergaben, daß die makroskopisch sichtbaren Epithelveränderungen starken Zellvermehrungen entsprechen. Das normalerweise einschichtige Epithel wandelt sich dabei zu einer scharf begrenzten pfropf- oder warzenartigen mehrschichtigen Bildung um. Hierbei ließen sich alle Übergänge von kleinsten aus 5 bis 10 Zellen bestehenden Bildungen bis zu Komplexen mit etwa 1000 und mehr Zellen feststellen. FEULGEN-Präparate deuten auf einen besonderen Reichtum an Thymonukleinsäure vor allem auch im Plasma hin, so daß sich solche Bezirke scharf von den umliegenden Partien abheben (Fig. 2). Der erste Schritt der späteren Zellvermehrungsvorgänge scheint daher Anreicherung von Nukleinsäure zu sein. Diesen Fragen soll in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden. Die vorliegenden Befunde deuten darauf hin, daß die Karzinogene die Bildung einer Tumorkeimanlage anregen. Von hier ausgehend, kommt es zur Infiltration in die darunterliegende Ringmuskelschicht, die dann völlig zerstört wird (Fig. 3).

Die Versuche zeigen somit, daß die karzinogenen Substanzen eine in mehrfacher Hinsicht charakterisierte Zellumstimmung der Gewebe wirbelloser Tiere verursachen können, die zur Bildung einer Tumorkeimanlage führt. Damit eröffnen die Ergebnisse weitere Möglichkeiten zur experimentellen Untersuchung des Tumorproblems bei wirbellosen Tieren. Die ausführliche Darstellung der Befunde erfolgt an anderer Stelle.

Herrn Professor Dr. KNÖLL, Institut für Mikrobiologie, Jena, bin ich für die Überlassung der kanzerogenen Substanzen sehr dankbar.

Zoologisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

MANFRED GERSCH.

Eingegangen am 22. Mai 1954.

[1]) SCHARRER, B., u. M. SZABO LOCHHEAD: Cancer Res. **10**, 453 (1950).
[2]) GERSCH, M.: Arch. Geschwulstforsch. **3**, 1 (1951).
[3]) RIES, E., u. M. GERSCH: Biologie der Zelle. Leipzig 1953.

Untersuchungen über die Natur der flüchtigen antibiotischen Wirkstoffe aus Tropaeolum maius.

(Untersuchungen über Antibiotika aus höheren Pflanzen. X. Mitteilung.)

Aus verschiedenen Beobachtungen schlossen WINTER und WILLEKE[1]) und WINTER[2]), daß die flüchtigen antibiotischen Wirkstoffe der *Kapuzinerkresse*, die bei Aufnahme per os in aktiver Form im Harn wiedererscheinen, nicht mit dem Benzylsenföl identisch sind. Es fehlte jedoch an unmittelbaren quantitativen und qualitativen Vergleichen.

Wir prüften nunmehr das Wirkungsspektrum und die Grenzverdünnung des mit Spermöl und anderen tierischen und pflanzlichen Fetten bzw. Paraffin erhaltenen Extraktes aus Frischpflanzen von *Tropaeolum maius* mit einem Gehalt von 0,4 % ätherischen Öles sowie einer 0,4 %igen Lösung von Benzylsenföl in Spermöl und schließlich einer Lösung von 0,35 % Kressenöl (Wasserdampfdestillat der Kapuzinerkresse) in Spermöl. Dabei benutzen wir sowohl den Gastest[1]) wie den Röhrchentest. Das Wirkungsspektrum des galenischen Extraktes aus *Tropaeolum maius* und des Benzylsenföles erwies sich im Gastest gegenüber *Bac. subtilis, Bact. enteritidis* GÄRTNER, *Bact. typhi, Streptococcus* (*Stamm Wetzlar*), *Bact. enteritidis Breslau, Bact. paratyphi A, Esch. coli, Esch. coli* (*Stamm F*), *Staph. aureus Sg 511, Bac. anthracis, Bact. dys.* SHIGA KRUSE, *Bact. proteus OX 19, Bact. pyocyaneum, Strept. Lancefield, Corynebact. diphtheriae Typ gravis, Staph. aureus „K"*, als gleich. Beide wirken kaum auf *Escher. coli* (*F*) und *Bact. pyocyaneum*, gut dagegen auf den anderen Stamm von *Esch. coli*. Es folgen in der Resistenz für beide Substanzen *Typhus* und *Paratyphus*.

Zwar besitzt das Phenyläthylsenföl nach unseren eingehenden Untersuchungen das gleiche Wirkungsspektrum wie das Benzylsenföl, doch fehlt es im Wasserdampfdestillat der Kapuzinerkresse. Im Gastest erweist sich der Wirkstoff aus *Tropaeolum maius* als etwa 10mal so aktiv wie synthetisches Benzylsenföl bzw. als über 20mal so aktiv wie das Wasserdampfdestillat (Kressenöl). Es genügen im Gastest 0,001 cm³ des galenischen Ölextraktes (mit 0,4 % ätherischem Öl), um *Bac. anthracis, Bact. dys.* SHIGA KRUSE, *Streptococcus* (*Lancefield*) und *Staph. aureus „K"* in einem abgeschlossenen Raum von 1150 cm³ nach Impfung auf 10 cm³ Peptonagar am Wachstum zu hindern. Dabei verdampft die aktive Substanz während eines 24stündigen Testes nur zu höchstens 10 bis 20 % aus dem Öl. Es kann also mit nur wenig verringerter Aktivität für weitere solche Teste verwendet werden. Die aktive Substanz reichert sich im Gastest im Peptonagar

gegenüber der Luft um das etwa 15fache an. So darf die Verdünnungsgrenze für *Staph. aureus Sg 511*, die zur völligen Bakteriostase ausreicht, auf annähernd 1:20 Mill. geschätzt werden.

Im Röhrchentest ist dagegen die Grenzverdünnung des mit Tween 80 emulgierten galenischen Ölextraktes (76,8% Tween 80, 15,4% Ölextrakt) 40mal so hoch wie die einer mit Tween 80 emulgierten Lösung von Benzylsenföl in dem gleichen Spermöl. Sie liegt bei $1:10^6$ gegenüber dem Wert 1:25000 für das Benzylsenföl. Bakteriostatische Wirkungen sind noch bei 1:25 Mill. bis 1:30 Mill. zu erkennen.

Die Übereinstimmung der Wirkungsspektren des synthetischen Benzylsenföls mit dem der nativen Wirkstoffe im Blattbrei der Kapuzinerkresse bzw. dem galenischen Ölextrakt spricht zunächst anscheinend für eine weitgehende Ähnlichkeit, wenn nicht Identität beider Substanzen. Dagegen weisen die auffallenden Unterschiede in der Verdünnungsgrenze auf Strukturunterschiede oder die Gegenwart eines Aktivators hin. Wollte man die Aktivität der Pflanzen bzw. des galenischen Ölextraktes auf das Benzylsenföl zurückführen, so müßte in einigen Pflanzenteilen mit einem Gehalt von 16% Benzylsenföl gerechnet werden. Doch erreicht der Gehalt der an ätherischen Ölen reichsten Organe der Pflanze maximal 0,5 bis 0,7%. Die im Vergleich zum Benzylsenföl im Gastest viel weniger als im Röhrchentest überhöhte Verdünnungsgrenze des galenischen Extraktes weist auf Dampfdruckunterschiede des oder der Wirkstoffe, bzw. des Aktivators im galenischen Extrakt gegenüber dem Benzylsenföl hin. Beimischung von galenischem Extrakt zum Benzylsenföl erhöht die Verdünnungsgrenze nur entsprechend dem Mischungsverhältnis, also nur additiv. Bei Gegenwart eines Aktivators wäre dagegen eine Potenzierung zu erwarten.

Unsere Angaben über die Eigenschaften der flüchtigen Hemmstoffe aus *Tropaeolum maius* und ihre Körperpassage sind durch Untersuchungen von GERMER[3]), HALBEISEN[4]), STICKL[5]) und WICHER[6]) in vollem Umfang bestätigt worden. Überdies berichtet GERMER über die rickettsiostatische Wirkung dieser Substanzen im Tierversuch (Queensland-Fieber). GERMER, STICKL und WICHER erzielten an einem großen Krankengut gute klinische Erfolge bei Pyelitiden, Cystitiden, Pyurien, Bronchitiden, Pharyngitiden, Tonsillitiden, Otitiden und „grippalen" Infekten bei Verabreichung von nur 20 bis 30 mg der wirksamen Substanz aus *Tropaeolum maius* pro Tag per os.

Wir konnten weiter zeigen, daß Verzehr von 10 bzw. 20 g Kapuzinerkressenblattsalat einen für 8 bis 10 Std zwischen 1 bis maximal 4 bzw. zwischen 1 bis maximal 5 γ/cm^3 schwankenden Gehalt des Urins an dem antibakteriellen Wirkstoff hervorruft (ausgetestet durch Beimpfung verschiedener Verdünnungen steril filtrierten Urins mit Nährbouillon mit *St. aur.* Sg 511, der auf 1 γ/cm^3 mit völliger Bakteriostase reagiert). Etwa 40% der aufgenommenen Wirkstoffmenge erscheinen im Urin wieder. Damit ist also nachgewiesen, daß wir bei der Aufnahme von Kapuzinerkresse-Salat im Rahmen unserer normalen Ernährung antibiotische Substanzen aufnehmen, die in bezug auf Grenzverdünnung und Wirkungsspektrum den bekannten Antibiotika mikrobieller Entstehung an die Seite gestellt werden können. Auch die Möglichkeit einer antibiotischen Therapie mit diesen Substanzen, sogar schon auf diätetischer Grundlage, ist damit erwiesen.

Ausführliche Publikation erfolgt im Jahresbericht Madaus 1953 und an anderer Stelle.

Botanische Abteilung Madaus-Köln (Leiter: Professor Dr. A. G. WINTER).

A. G. WINTER.

Eingegangen am 3. Mai 1954.

[1]) WINTER, A. G., u. L. WILLEKE: Naturwiss. **39**, 236 (1952).
[2]) WINTER, A. G.: Madaus Jber. **1952**, 43—92.
[3]) GERMER, W. D.: Dtsch. med. Wschr. (im Druck).
[4]) HALBEISEN, TH.: Die Medizinische (im Druck).
[5]) STICKL: Dtsch. med. Wschr. (im Druck) und Vortrag Tagung Rhein-Westf. Pädiater, Köln, Mai 1954.
[6]) WICHER, W.: Die Medizinische (im Druck).

On the effects of dihydrostreptomycin against Bacterium tularense.

The effects of streptomycin against Bact. tularense in the liquid medium were studied in TAMURA's gelatin hydrolyzate medium[1]) by TAMURA and SUYEMOTO[2]) and in SNYDER's peptone broth[3]) by CHAPMAN et al.[4]). Both of the works were done in the static culture. SAKURAI described that in the glucose cystein swine liver broth (SL-broth) the growth of this organism was exceedingly delayed in the static culture and the shapes were extremely polymorphous[5]). The pleomorphs of this organism may be the autolysis or degeneration forms[5]),[6]). In the preliminary tests, the authors observed that the effective dose of dihydrostreptomycin sulfate in the static culture was smaller than in the shaking culture. He also described that the growth rate declined, when the sterilization of the medium in autoclave was repeated. In the preliminary tests, they also

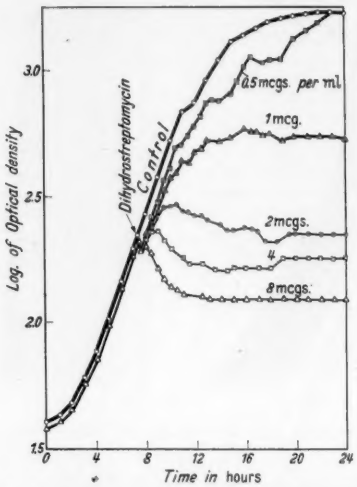


Fig. 1. The growth of Bact. tularense, Strain No. 11, receiving dihydrostreptomycin in SL-broth at 37 C by shaking culture.

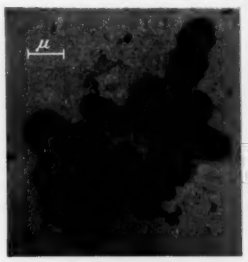


Fig. 2.

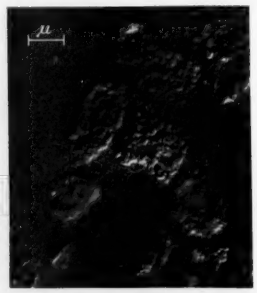


Fig. 3.

Fig. 2. Bact. tularense, Strain No. 11. At 15 minutes after receiving the dose of 16 mcgs. per ml of dihydrostreptomycin in the logarithmic growth phase.

Fig. 3. Same strain. After 2 hours.

Erratum. The logarithmic scale in Fig. 1 in the previous report by N. SAKURAI, Naturwiss. **41**, 217 (1954), indicated the mistaken scale. Log. of the original density of Curve *A* in that figure correspond to 1·95 in this scale. Both of time and log. of optical density in the previous report were identically drawn with this figure.

observed that a concentration on SL-agar of 2 mcgs. per ml of this agent inhibited the growth of the organisms, but that on the heated SL-agar of 0·5 mcgs. per ml did so. These results suggest that the sensitivity of this organism against this agent may be varied by the states of the growth factors in the medium.

The growth of the organisms, receiving dihydrostreptomycin sulfate in the logarithmic growth phase in SL-broth at 37 C by shaking culture, were observed by the turbidity reading (Fig. 1). The organism used was Strain No. 11 isolated from the corpse of a wild rabbit in this laboratory. The inoculum was made from the culture shaked for 10 hours in SL-broth at 37 C. Turbidity reading showed that with an original inoculum of 0·05 mgs. per ml of the organisms calculated by the optical density the bacteriolysis occurred in the

tubes containing 8 to 2 mcgs. per ml of this agent. Enlargement of the optical density before the lysis may be identical with the phenomenon in the bacteriolysis induced by the phages. In the tube containing 1 mcg. per ml the growth repeated alternately the increase and decrease, and after about 30 hours the turbidity was almost fixed. The growth was delayed in the tube containing the dose under 0·5 mcgs. per ml. Subcultivation to the fresh medium showed that the organism were killed, which received the dose of 8 mcgs. per ml for 24 hours and that of 4 and 2 mcgs. per ml for 48 hours.

The morphological changes of the organisms induced by this agent were observed by the electron microscopy. At 15 minutes after receiving the dose of 16 mcgs. per ml under the above experimental conditions, some of the cells were already swollen (Fig. 2). After 30 minutes a number of the cells were swollen and a half of them began to lyse. After one hour a number of the cells yielded the lysis. After 2 hours the grade of the lysis progressed still more (Fig. 3). In that picture only the disintegrating debris were found without any intact cocci.

The morphological changes of Bact. tularense shown in these pictures may propose an answer to the problems of the pleomorphism of this organism. It has been reported that the large bodies of this organism are the forms of multiplication[7]). These pictures, however, suggest that the large bodies may be the autolytic forms.

The endotoxin of this organism is liberated into the medium in proportion to the grade of the lysis induced by this agent. This phenomenon will be reported in near future.

Indebtedness for the cordial aids to this work is acknowledged to Dr. T. Kuwata and Mr. S. Yamazaki.

Department of Bacteriology School of Medicine, Chiba University, Chiba, Japan.

Nobuo Sakurai, Yoh Tanami and Mitio Oikawa.

Eingegangen am 18. Mai 1954.

[1]) Tamura, J. T., and I. W. Gibby: J. Bacteriol. **45**, 361 (1943).
[2]) Tamura, J. T., and W. Suyemoto: J. Bacteriol. **54**, 84 (1947).
[3]) Snyder, T. L., R. A. Penfield, F. B. Engley jr. and J. C. Creasy: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **63**, 26 (1946).
[4]) Chapman, S. S., C. M. Downs, L. L. Coriel and S. F. Koval: J. Infect. Diseases **85**, 25 (1949).
[5]) Sakurai, N.: Naturwiss. **41**, 217 (1954).
[6]) Sakurai, N.: To be published.
[7]) Hesselbrock, W. H., and L. Foshay: J. Bacteriol. **49**, 233 (1945).

Elektronenoptische Untersuchungen zur Tuberkulin-Leukolyse.

Unter der Einwirkung von Tuberkulin werden mobile und ausgebreitete Leukozyten aktiv Tuberkulosekranker gegenüber den Kontrollen zahlenmäßig häufiger und in den einzelnen nekrobiotischen Phasen zeitlich beschleunigt zerstört. Richtung und Umfang der zytolytischen Wirkungen werden primär von dem Grad der zellulären Sensibilität und der auftretenden Tuberkulinkonzentration bestimmt, im wirklichkeitsfremden Milieu aber durch zahlreiche unspezifische Faktoren variiert. Es besteht lediglich ein quantitativer, nicht qualitativer Unterschied gegenüber sonst zu beobachtenden Bildern der Leukolyse. Für das Vorkommen eines „Prototyps" der Tuberkulinzytolyse finden sich keine Belege.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. Lymphozyt, Ausbreitungsform, Kontrolle, Osmiumfixierung. Archiv-Nr. 2828/53. Elektronenoptisch 4300:1.

Fig. 2. Lymphozyt, Ausbreitungsform, wirkende Tuberkulinkonzentration 1:1600. Anaphylaktische Form der Tuberkulinleukolyse. Tropfige Entmischung des Zytoplasmas, beginnende Karyolyse. Osmiumfixierung, Pt-Pd-bedampft. Archiv-Nr. 1313/54. Elektronenoptisch 4000:1.

Neben einer fast momentan erfolgenden anaphylaktischen Dekomposition der zellulären Einheit (Fig. 1 und 2) kann das Bild einer verzögert verlaufenden Tuberkulinleukolyse unterschieden werden. Die anaphylaktische Tuberkulinzytolyse wird als spontane Zerstörung eines hydrophil-dispersen, kolloidalen, protoplasmatischen Systems gedeutet.

Die lichtoptischen Befunde werden im elektronenoptischen Auflösungsbereich bestätigt, besser verdeutlicht und erweitert.

Eine ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle[1]).

Aus der Heilstätte Rheinland der Landesversicherungsanstalt Rheinprovinz und dem Westdeutschen Tuberkulose-Forschungsinstitut, Honnef a. Rh. (Chefarzt: Medizinaldirektor Dr. W. Ohm) *und dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf (Direktor: Prof. Dr. Ing. habil.* B. v. Borries).

Friedrich J. Bassermann.

Eingegangen am 8. Juni 1954.

[1]) Bassermann, Fr. J.: Beitr. Klin. Tbk. (im Druck).

Zur Pathogenetik der interstitiellen Lungenentzündung bei Säuglingen.

Nachdem kürzlich eine Arbeit über „Die sog. Pneumocystis Carinii" von H. Simon[1]) veröffentlicht worden ist, weisen wir darauf hin, daß wir bereits im November 1953 in einer ungarischen Zeitschrift die gleichen Ergebnisse publiziert haben[2]). Wir haben berichtet, daß wir aus der Lunge mehrerer an interstitieller Pneumonie verstorbenen Frühgeborenen denselben Pilz züchteten, welchen wir in vitro Sporen sprießen ließen und in dieser Weise die „charakteristischen Gebilde" von Jirovetz gewannen. Unser Fungus ist ein Sproßpilz, und das Gebilde, welches von Jirovetz als Sprozyst eines Protozoons angesehen wird, entspricht dem Ascus unseres Pilzes.

Seit der Veröffentlichung unserer Arbeit ist es uns wiederholt gelungen, mit dem Pilz bei Jungmäusen und Hasen eine Erkrankung hervorzurufen, welche in jeder Hinsicht der menschlichen interstitiellen Pneumonie gleicht. Der Pilz ist kein Soor, gehört vielmehr zu dem Saccharomycaeten-Stamm der Endomycetalen. Wir haben ferner festgestellt, daß der Soorpilz keine interstitielle Pneumonie, sondern bloß die klassische Soor-Mycose (Moniliasis) ins Leben rufen kann.

Staatliches Ungarisches Hygienisches Institut, OKI. Budapest, Gyáli ut 4.

Anna Csillag und László Brandstein.

Eingegangen am 17. April 1954.

[1]) Simon, H.: Naturwiss. **40**, 625 (1953).
[2]) Csillag, A., L. Brandstein, V. Fáber u. J. Maczó: Orv. Hetil. [Budapest] **47**, 1303 (1953).

Schichtenbildung im Stärkekorn bei konstanten Außenbedingungen.

In einer kurzen Notiz berichten Roberts und Proctor[1]), daß die Stärkekörner in Kartoffelknollen auch dann noch die bekannte Schichtung zeigen, wenn die Pflanzen bei konstanter Temperatur und im Dauerlicht heranwachsen. Diese Mitteilung veranlaßt uns, ähnliche, aber in einigen Punkten weitergehende eigene Ergebnisse kurz mitzuteilen.

Unsere Untersuchungsobjekte waren *Solanum tuberosum* und *Pellionia daveauana*. Die Schichtungsbildung setzte sich bei konstanter Temperatur im Dauerlicht, aber auch im Dauerdunkel fort. Durch Ausmessung im Photometer ergab sich, daß auch quantitative Unterschiede dieser Stärkekörner gegenüber den unter normalem Licht-Dunkel-Einfluß entstandenen nicht nachweisbar sind; d.h. die Schichtung bleibt bei der Entwicklung der Körner unter konstanten Außenbedingungen ebenso ausgeprägt.

Bei *Solanum tuberosum* wurden unter den von uns gewählten Bedingungen innerhalb von 24 Std durchschnittlich 2,6 Schichten gebildet, d.h. etwas mehr als eine aus einem helleren und einem dunkleren Anteil bestehende Doppelschicht. Eine Beziehung zur endogenen Tagesrhythmik, die ja mit einem (natürlich plasmatisch gesteuerten) Wechsel der Fermenttätigkeit zusammenhängt, wird dadurch nahegelegt.

Botanisches Institut der Universität Tübingen.

E. BÜNNING und C. HESS.

Eingegangen am 1. Juli 1954.

[1]) ROBERTS, E. A., u. B. E. PROCTOR: Science [Lancaster, Pa.] **119**, 509 (1954).

Blütenbildung einer Kurztagpflanze im Dauerlicht.

Die Kurztagpflanzen *Perilla* und *Soja* var. *Biloxi*, deren Reaktionsweise gewöhnlich für qualitativ gilt (Kurztag notwendiger, nicht nur beschleunigender Faktor für die Blütenbildung), können unter bestimmten Bedingungen auch im Dauerlicht zur Blüte kommen: Wenn die Gesamtlichtperiode aus sehr schwachem Licht besteht [DE ZEEUW[1]) an *Perilla*] oder wenn die Pflanze stark gealtert ist. BORTHWICK und PARKER[2]) beobachteten Blütenbildung an *Soja* var. *Biloxi* etwa bei Anlage des 30. Blattes am Vegetationspunkt, B. SCHWEMMLE (unveröffentlicht) an *Perilla* nach einem Jahr. In eigenen Versuchen im Tageslicht, das durch nächtliche Beleuchtung mit etwa 500 bis 1000 Lux zu Dauerlicht ergänzt wurde, tritt die Blütenbildung bei *Soja* var. *Peking* (Nachzucht Botanischer Garten Tübingen 1950) $3^1/_2$ bis 4 Monate nach der Aussaat ein, nämlich etwa bei Anlage des 20. Blattes am Vegetationspunkt. Die Blütenanlagen entwickeln sich jedoch nicht wesentlich weiter, entsprechend den Angaben von BORTHWICK und PARKER[2]). Werden die Pflanzen jedoch unter jenen Dauerlichtbedingungen über dem zweiten zusammengesetzten Blatt dekapitiert, sobald sich dieses entfaltet (etwa 6 Wochen nach der Aussaat), und laufend alle Achselknospen so lange ausgebrochen, bis diese Blütenanlagen enthalten, so entwickeln sich letztere rasch weiter. Fünf Monate nach der Aussaat sind dann bereits Hülsen von mehreren Zentimetern Länge vorhanden, während die Blütenanlagen der nichtdekapitierten Kontrollen sich nicht über das Stadium mikroskopischer Sichtbarkeit hinaus entwickelt haben. Es bleibt zu klären, ob es sich etwa um die Ausschaltung einer Hemmwirkung der jungen Blätter handelt, entsprechend der Beobachtung von HARDER und Mitarbeitern[3]), daß junge und gerade ausgewachsene Blätter in nichtinduktiver Tageslänge eine aktive Blühhemmung ausüben. Damit würde eine Vermutung BÜNNINGs[4]) gestützt und dahingehend erweitert, daß nicht nur die Induktion der Blütenbildung, sondern auch die Weiterentwicklung derselben von der Blattalterung abhinge. Es muß jedoch auch noch mit anderen Erklärungsmöglichkeiten gerechnet werden.

Botanisches Institut der Universität Tübingen (Direktor: Prof. Dr. E. BÜNNING).

WOLFGANG HAUPT.

Eingegangen am 30. Juni 1954.

[1]) DE ZEEUW, D.: Proceed. Kon. Ned. Akad. van Wetensch. Ser. C, **56**, 418 (1953).

[2]) BORTHWICK, H. A., u. M. W. PARKER: Bot. Gaz. **101**, 341 (1939).

[3]) HARDER, R., M. WESTPHAL u. G. BEHRENS: Planta **36**, 424 (1949). — HARDER, R.: Forsch. Fortschr. **28**, 129 (1954).

[4]) BÜNNING, E.: Z. Bot. **40**, 293 (1952). — BÜNNING, E., u. M. KONDER: Planta **1954**.

Blütenbildende Stoffe beim Kakao.

In fast allen Kakaoplantagen Kolumbiens, speziell in Pflanzungen mit Forastero-Kakao, finden sich Kakaobäume, die nie Blüten hervorbringen, und andere, die sich besonders durch sehr hohen Blütenansatz auszeichnen, meist selbststeril sind und wenig Früchte ansetzen. Von letzteren wurden Rindengewebestücke, die wenigstens ein eben sichtbares Blütenbüschel zeigten, auf 10 Jahre alte Bäume gepfropft, die nie Blüten hervorbrachten (Kakao blüht bekanntlich nach $1^1/_2$ bis 2 Jahren) (s. Fig. 1). 6 bis 8 Monate nach der Transplantation fingen alle so behandelten Bäume an zu blühen und setzen Früchte an (s. Fig. 2).

Interessant ist, daß das zum Zeitpunkt der Übertragung in Knospung befindliche Blütenbüschel des Pfropfstückes im

Fig. 1. Stamm eines 10 Jahre alten Kakaobaumes, der nie blühte, mit einem Pfropfstück, das nach 9 Monaten in Blüte steht.

Aufblühen gehemmt wurde und erst 9 Monate später blühte als Blütenbüschel des gleichen Alters auf dem Mutterbaum, die 3 Wochen benötigten, um vom Zustand der eben sichtbaren Blüte bis zum Austreiben zu gelangen.

Fig. 2. Acht Monate nach der Übertragung des Pfropfstückes auf einen nichtblühenden Kakaobaum fing der so behandelte Baum an, zu blühen und Früchte anzusetzen.

Dieser Pfropfversuch zeigt uns das Vorhandensein blütenbildender Stoffe beim Kakao, die mit dem Pfropfstück übertragen wurden und nie blühende Bäume zur Austreibung von Blüten veranlaßten. Diese Methode kann benutzt werden, um sterile Bäume in Kakaoplantagen zum Blühen und Fruchten zu bringen.

Forschungsabteilung der „Campaña Nacional de Cacao". Estación Agricola Experimental de Palmira-Kolumbien.

GERHARD NAUNDORF.

Eingegangen am 26. Mai 1954.

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

Materie als Feld

Eine Einführung von Dr. phil. **Friedrich Hund,** o. Professor an der Universität Frankfurt a. M. Mit 40 Abbildungen. VIII, 418 Seiten Gr.-8°. DM 48,—; Ganzleinen DM 52,—

Inhaltsübersicht: **Grundlagen:** Wirkungsquantum. Lichtteilchen und Materiewellen. Feldtheorie der Materie. — **I. Elektromagnetisches Feld als Vorbild:** Maxwellsche Theorie. Elektromagnetische Wellen. Lokalisierung von Energie und Impuls. Kräfte. Invarianzeigenschaften. Vierervektoren und Tensoren. Viererschreibweise der Maxwellschen Theorie. Variationsprinzip. Lagrange-Funktion und potentielle Energie. — **II. Vorrelativistisches anschauliches Wellenbild der Materie:** Materiewellen. Wellengleichung. Einfache Wellengruppen. Elektrisch geladene Materie. Reflexion und Brechung. Tunneleffekt. Eigenschwingungen in Potentialmulden. „Übergreifen" der Wellenfunktion. Streuung von Materiewellen. Variationsprinzip. Kräfte des Materiefeldes. Chemische Kraft. — **III. Relativistisches anschauliches Feldbild der Materie:** De-Broglie-Wellen. Wellengleichung. Energie- und Impulsdichte. Elektrisch geladene Materie. Materie im elektromagnetischen Feld. Variationsprinzip. Langsam bewegte Materie. Energie-Impuls-Tensor. Kräfte des Materiefeldes. Kernkraft. Materieerzeugung im elektrischen Feld. — **IV. Einteilchensystem:** Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen. Analyse eines Feldes. Wahrscheinlichkeitsdeutung. Mehrere ungekoppelte Teilchen. Fermi- und Bose-Statistik. Relativistisches Einteilchensystem. — **V. Quantentheorie der Mechanismen:** Gesichtspunkte. Komplementarität und Vertauschungsregeln. Schrödinger-Gleichung. Anderer Ausgangspunkt. Zwei Arten harmonischer Oszillatoren. Harmonischer Oszillator mit komplexen Variablen. Kanonische Variable in der klassischen Mechanik. Die Zeit neben den Ortskoordinaten. Vertauschungsregeln für kanonische Variable. Allgemeine Quantentheorie. Übergang zum Schrödinger-Schema. — **VI. Feldquantelung:** Gesichtspunkte, Vertauschungsregeln und Eigenwerte. Ladung als ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung. Kräftefreier Fall. Einfache Übungsaufgabe zur Wellenquantelung. Materieerzeugung. Teilchenzahlen. Feld als Mechanismus. Rechnen mit Entwicklungskoeffizienten. Äquivalenz des gequantelten Feldbildes mit dem gequantelten Teilchenbild (— Quantelung). Feldquantelung bei Fermi-Statistik. Lorentzinvariante Vertauschungsregel. — **VII. Materie mit Spin 1:** Spin. Richtungseigenschaften bei Spin 1 und 2. Vektorielle Materiewelle im sonst feldfreien Raum. Einfluß eines elektromagnetischen Feldes. Magnetisches Verhalten des Spins. Energie-Impuls-Tensor. Spinanteil des Drehimpulses. Quantelung. — **VIII. Materie mit Spin 1/2:** Spin 1/2. Nichtrelativistische Näherung. Spinorentransformation im relativistischen Fall. Spinoranalysis. Diracsche Gleichung. Ebene Wellen. Einfluß eines elektromagnetischen Feldes. Elektromagnetisches Verhalten des Spins. Kleinsches Paradoxon. Löchertheorie und Materieerzeugung. Vierkomponentige Spinoren. Dirac-Gleichungen mit allgemeinen α- und γ-Operatoren. Besondere α- und γ-Matrizen. Die aus den $\gamma\mu$ und α^{μ} gebildeten Tensoren. Energie-Impuls-Tensor. Drehimpuls. Der vom Spin herrührende Anteil von Ladung und Strom. Variationsprinzip. Quantelung. — **IX. Allgemeine Feldtheorie:** Allgemeine anschauliche Feldtheorie. Lorentz-Invarianz. Symmetrisierung des kanonischen Tensors. Energie-Impuls-Tensor. Drehimpuls. Phasen-Invarianz. Eichinvarianz. Beispiele. Quantelung. — **X. Verknüpfung von Materiearten:** Übersicht. Bekannte Kopplung: Materie und elektromagnetisches Feld. Felder mit Potentialen. Paarerzeugung im Potential hoher Frequenz. Zeitproportionale Übergangswahrscheinlichkeiten. Felder mit Quellen. Kräfte zwischen den Trägern von Quellen. Kopplungstypen dritten Grades (Yukawa-Kopplung). Kopplung vierten Grades (Fermi-Kopplung). Zusammenhalt von Materie. Kernkräfte. Spinabhängige Kernkräfte. — **XI. Elementarteilchen:** Teilchenaspekt. Neue Elementarteilchen. Reaktionen und Kopplungen. Störungsrechnung für Umwandlungen. Störungsrechnung mit Feldquantelung. Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren. Beispiele. Zerfall von Elementarteilchen. Indirekte Kopplungen. Streuvorgänge. — **Sachverzeichnis. Literatur.**

Die Grundlagen der Quantenmechanik

Von Dr. rer. nat. **Günther Ludwig,** o. Professor an der Freien Universität Berlin. Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften, Band LXX. Mit 52 Abbildungen. XII, 460 Seiten Gr.-8°. 1954. DM 49,—; Ganzleinen DM 52,60

Inhaltsübersicht: Induktives Auffinden quantentheoretischer Gesetze. — Deduktiver Aufbau der Quantentheorie. — Transformationstheorie. — Bewegungsgleichungen. — Der Meßprozeß. — Quantentheorie und physikalisches Weltbild. — Einelektronenspektren. — Zweielektronenspektren. — Auswahlregeln und Intensität der Spektrallinien. — Vielelektronenspektren.— Stoßprozesse. — Anhang I: Grundzüge des Hilbert-Raumes. — Anhang II: Darstellungstheorie. — Anhang III: Transformationen der Teilräume des Hilbert-Raumes. — Molekülspektren und chemische Bindung. — Anhang IV: Hilfssatz. — Sachverzeichnis. Zeichenzusammenstellung.

Die mathematischen Voraussetzungen zur Lektüre des Buches umfassen die für die klassische Physik notwendigen Gebiete, auch die übliche elementare Matrizenrechnung. Hergeleitet wird die Theorie des Hilbert-Raumes, der Gruppen und ihrer Darstellungen, wie die Theorie des Maßes und Lebesguesche Integrales, soweit diese benutzt werden. An physikalischen Voraussetzungen sind die klassische Mechanik, die Grundlagen der Thermodynamik und Elektrodynamik erforderlich. Eine vorhergehende Kenntnis der grundlegenden experimentellen Ergebnisse der Atomphysik würde das Durcharbeiten des Buches vereinfachen, da es sonst notwendig wäre, in grundlegenden Lehrbüchern während des Lesens nachzuschlagen.

Rechenmethoden der Quantentheorie, dargestellt in Aufgaben und Lösungen

1. Teil: **Elementare Quantenmechanik**

Von Dr. **Siegfried Flügge,** o. Professor an der Universität Marburg unter Mitarbeit von Dr. **Hans Marschall,** Privatdozent an der Universität Marburg. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften, Band LIII.) Zweite völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 30 Abbildungen. VIII, 272 Seiten Gr.-8°. 1952. DM 29,80; Ganzleinen DM 32,80

Inhaltsübersicht: Einleitung. **Einkörperprobleme.** A. Kräftefreier Fall. — B. Konservative Kräfte: 1. Eindimensionale Probleme. 2. Zylindersymmetrische Probleme. 3. Kugelsymmetrische Probleme. 4. Näherungsverfahren. — C. Nichtkonservative Kräfte: 1. Stationäre Probleme. 2. Intensitätsfragen. 3. Nichtstationäre Probleme. — **Zwei- und Mehrkörperprobleme.** 1. Spin- und Symmetriefragen. 2. Eigenwertprobleme. 3. Stoß zweier Teilchen. 4. Vielkörperprobleme. — **Sachverzeichnis.**

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Grundzüge der allgemeinen Geologie

Von **Hans Peter Cornelius**, Wien. Herausgegeben von **Marta Cornelius-Furlani**, Wien. Mit 132 Textabbildungen, VIII, 315 Seiten Gr.-8°. 1953. (Springer-Verlag, Wien.)

Steif geheftet DM 24,—; Ganzleinen DM 27,—

Inhaltsübersicht: Was ist Geologie und wie arbeitet sie? — **Die Erde.** Der stoffliche Aufbau der Erdrinde. Die Großgliederung der Erdoberfläche. Schwereverhältnisse; Isostasie. Sial und Sima; das Permanenzproblem. Was können wir über das Erdinnere aussagen? Die Meteoriten. Der geologische Zeitbegriff; absolute Zeitrechnung. — **Die geologische Wirksamkeit der außenbürtigen Kräfte.** Verwitterung und Bodenbildung. Grundwasser und Quellen. Die Tätigkeit des fließenden Wassers. Die lösende Tätigkeit des Wassers. Die Massenbewegungen. Der Wind als geologischer Faktor. Schnee und Eis und ihre geologische Wirksamkeit. Die Seen. Das Meer. Die Kohlen. — **Die geologische Äußerungen der Kräfte des Erdinneren.** Die vulkanischen Erscheinungen. Bewegungen und Bau der Erdrinde (Tektonik). — **Sachverzeichnis.**

Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie)

Von Dr. phil. **Carl W. Correns**, o. ö. Professor der Mineralogie und Petrographie an der Universität Göttingen. Mit 405 Textabbildungen und 1 Tafel. VIII, 414 Seiten Gr.-8°. 1949.

DM 38,—; Ganzleinen DM 41,60

Inhaltsübersicht: 1. Teil. **Kristallographie:** I. Kristallmathematik. II. Kristallchemie. III. Kristallphysik. IV. Kristallwachstum und -auflösung. — 2. Teil. **Petrologie:** V. Einige physikalisch-chemische Grundlagen. VI. Die magmatische Gesteinsbildung. VII. Verwitterung und Mineralbildung im Boden. VIII. Die sedimentäre Gesteinsbildung. IX. Die metamorphe Gesteinsbildung. X. Geochemische Ergänzungen. — 3. Teil. **Anhang:** A. Kristallographische Tabellen. B. Übersicht über häufigere Minerale und ihre Eigenschaften. C. Petrologische Tabellen. D. Literatur. **Sach- und Autorenverzeichnis.**

Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage

Mit einem Anhang: **Ein kristallchemisches Mineralsystem.** Von Dr. phil. **Felix Machatschki**, o. Professor an der Universität Wien. Mit 229 Textabbildungen. VII, 373 Seiten Gr.-8°. 1953. (Springer-Verlag, Wien.)

Ganzleinen DM 36,—

Inhaltsübersicht: Einleitung. Geochemie. — **Die primären Mineralien.** Liquidmagmatische Bildungen. (Die Hauptgemengteile der magmatischen Gesteine.) Die nachmagmatischen (epimagmatischen) Mineralbildungen. — **Verwitterungs- und Sedimentationsmineralien.** Rückstandssedimente (einschließlich Verwitterungs-Rückstände und -Neubildungen). Ausscheidungssedimente. Die Diagenese. — **Die Metamorphose der Mineralien und Gesteine.** Die Mineralien der Kontaktmetamorphose und der kristallinen Schiefer (Regionalmetamorphose). Die Haupttypen der kristallinen Schiefer. — **Die Schwermetallmineralien (Erzmineralien i. e. S.)** Eisen-, Kupfer-, Blei-, Zinkmineralien. Gallium, Indium und Thallium. Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Zinn-, Wolfram-, Molybdän-, Chrom-, Vanadium-, Silbermineralien. Gold. Platinmetalle. Quecksilbermineralien. Arsen und Antimon. Wismutmineralien. Selen und Tellur. — Anhang: **Ein kristallchemisches Mineralsystem.** Die Arten der Atomverbände in den Kristallgittern und ihre formelmäßige Darstellung. Das System. — Literatur. — **Namen- und Sachverzeichnis.**

Zur Struktur und Materie der Festkörper

Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 1./2. Mai 1951 in Frankfurt a. M. Mit 95 Textabbildungen. VIII, 304 Seiten 8°. 1952. Steif geheftet DM 28,60

Kristallkunde, einst eine Domäne der Mineralogen, hat sich seit dem Beweis von der Diskontinuität der Materie längst zu Problemkreisen erweitert, deren Bewältigung nur durch Zusammenarbeit mit Physikern, Chemikern und physikalischen Chemikern erfolgversprechend ist. Die Vorträge und Diskussionen einer Arbeitstagung im Jahre 1951, die in diesem Buch vereinigt sind, legen Zeugnis ab von der Fruchtbarkeit dieser Zusammenarbeit und geben ein Bild von den Hauptrichtungen, in denen sich die Forschung gegenwärtig vorwärtsbewegt.
Inhaltsverzeichnis: Begrüßungsansprache des Sektionsleiters H. O'Daniel-Frankfurt a. M. — Die phänomenologische Symmetrielehre in ihrer Anwendung auf den strukturell definierten Krystall-, Fourier- und Pattersonraum. Von P. Niggli-Zürich. — Translationsgruppen in n Dimensionen. Von C. Hermann-Marburg. — Die Verdampfung von Krystallen. Von O. Knacke, I. N. Stranski und G. Wolff-Berlin. — Die Beobachtung von Krystallkugeln als Forschungsmittel für Oberflächenvorgänge. Von W. Kossel-Tübingen. — Kooperative Fehlordnung in Krystallen. Von H. Jagodzinski-Marburg. — Der statistische Charakter der Feinstruktur hochmolekularer und kolloider Stoffe. Von R. Hosemann-Berlin. — Über die Existenzbedingungen von Glaszuständen. Von A. Smekal-Graz. — Der Einfluß von Brillouin-Zonen auf physikalisch-chemische Eigenschaften von Legierungen. Von H. Witte-Darmstadt.

Einführung in die Untersuchung der Kristallgitter mit Röntgenstrahlen

Eine elementare Darlegung der Methoden mit Aufgaben. Von Dr. phil. **Friedrich Trey**, a. o. Professor für Physik an der Montanistischen Hochschule Leoben, und Dr. phil. **Wilhelm Legat**, Assistent an der Lehrkanzel für Physik der Montanistischen Hochschule Leoben. Mit 67 Textabbildungen und 1 Nomogramm. VI, 113 Seiten 8°. 1954. (Springer-Verlag, Wien.) DM 12,50

Inhaltsübersicht: **Einleitung.** Auswahl der Streuzentren für die Sekundärstrahlung. Das primäre Parallelstrahlenbündel. Die vereinfachte Konstruktion der Wegdifferenz. Die scharfe Begrenzung der Verstärkungsrichtungen (Sekundärstrahlen). — **Das eindimensionale Punktgitter oder Liniengitter:** Die Sekundärstrahlen bei senkrechter und schiefer Inzidenz der Primärstrahlen. Die geometrische Konstruktion der Sekundärstrahlen bei senkrechter und schiefer Inzidenz. Die räumliche Verteilung der Sekundärstrahlen. Das eindimensionale Gitter mit Basis. — **Das zweidimensionale Punktgitter oder Kreuzgitter:** Die Entstehung diskreter Sekundärstrahlen. Die Einführung des Ablenkungswinkels. Der Abstand benachbarter Netzgeraden einer beliebigen Schar. Die Indizierung der Netzgeraden nach Miller, der Sekundärstrahlen und der Sekundärstrahlen eines unbekannten Kreuzgitters. Anwendungsbeispiele. Das reziproke Kreuzgitter. Die Anwendung des reziproken Gitters. Geometrische Konstruktion der Sekundärstrahlen. — **Das dreidimensionale Punktgitter oder Raumgitter:** Die Unterteilung der Raumgitter in Netzebenen und in Punktreihen. Die formale Koordination der Wellenlänge mit der Richtung der Primärstrahlen. Das reziproke Raumgitter. Die Eigenschaften des reziproken Raumgitters. Vom reziproken Gitter zum Sekundärstrahl. Die Indizierung der Sekundärstrahlen. Das Laue-Verfahren. Die Pulvermethode von Debye und Scherrer. Das Aussehen der Pulverdiagramme. Die Anwendung der Pulveraufnahmen. Die Bestimmung der Art der Elementarzellen im kubischen Raumgitter. Die Drehkristallmethode. Die asymmetrische Methode von Straumanis. Das fokussierende Seemann-Bohlin-Verfahren. Die Rückstrahlkammern mit und ohne Fokussierung. Die fokussierende Ringfilmkammer von Regler. Die Kompensationsmethode von Kossel. — Schlußwort. — **Anhang:** Die günstigen Richtungen der Primärstrahlen bei gegebenem λ. Zur Indizierung von Drehkristallaufnahmen. Die Gesamtheit der Sekundärstrahlen einer Drehkristallaufnahme. Nomogramm zu den Abbildungen der reziproken Gitter. Trigonometrische Zahlen. — Literaturverzeichnis.

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Diesem Heft liegt je ein Prospekt bei vom Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, und vom Springer-Verlag, Wien.